

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PRINCYS SCHNEIDER DE MIRA

AVALIAÇÃO DE VERMICULITA MODIFICADA COMO FASE SORVENTE PARA
DETERMINAÇÃO DE HERBICIDAS DA CLASSE DAS TRIAZINAS

CURITIBA

2019

PRINCYS SCHNEIDER DE MIRA

AVALIAÇÃO DE VERMICULITA MODIFICADA COMO FASE SORVENTE PARA
DETERMINAÇÃO DE HERBICIDAS DA CLASSE DAS TRIAZINAS

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Mestre em QUÍMICA, no Curso de
Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas,
da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Abate

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

M671a Mira, Princys Schneider de
 Avaliação de vermiculita modificada como fase sorvente para determinação de herbicidas da classe das triazinas [recurso eletrônico] / Princys Schneider de Mira. – Curitiba, 2019.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2019.

Orientador: Gilberto Abate.

1.Vermiculita. 2 Herbicidas. 3. Extração (Química). I. Universidade Federal do Paraná. II. Abate, Gilberto. III. Título.

CDD: 632.954

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a avaliação da defesa de qualificação de Mestrado da aluna **PRINCYS SCHNEIDER DE MIRA**, intitulada: **AVALIAÇÃO DE VERMICULITA MODIFICADA COMO FASE SORVENTE PARA DETERMINAÇÃO DE HERBICIDAS DA CLASSE DAS TRIAZINAS**, após terem ouvido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação no rito de defesa.

CURITIBA, 27 de março de 2015.

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

Avaliador Externo (UFPR)

Avaliador Interno (UFPR)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu marido, por todo o apoio, amor e esforço a mim dispensado ao longo de toda a graduação e mestrado, sem a sua contribuição nada disso seria possível.

Ao meu pai e irmãos, em especial meu pai, que sempre foi uma inspiração e me incentivou a alcançar todos meus sonhos.

Aos meus gatos, pelo amor incondicional em todos os momentos difíceis e pelas alegrias que me proporcionaram quando eu mais precisava.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Gilberto Abate, por tudo que me ensinou até hoje, por ser um professor compreensivo e sempre disposto a ajudar.

Ao Prof. Dr. Patricio G. Peralta-Zamora e ao Prof. Dr. Marcus Vinícius de Liz, por aceitarem participar da banca de defesa deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Lauro Camargo Dias Júnior e Prof. Dr. Patrício G. Peralta-Zamora que participaram da banca de qualificação, e suas ótimas contribuições para este trabalho.

Aos colegas do GQA e LAPNEQ, em especial Rafael G. Dolatto e Inaiara Casapula, que sempre me auxiliaram no desenvolvimento dos métodos cromatográficos e compartilharam comigo muito de seus conhecimentos na área.

Aos colegas do LQAA, pela amizade, pelas risadas, pelas conversas e pelo apoio nas situações adversas durante o desenvolvimento desse trabalho.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica localizado no Centro Politécnico da UFPR, pelas caracterizações dos materiais, e aos funcionários, sempre dispostos a ajudar.

Aos técnicos do Departamento de Química (DQUI) pelo auxílio no desenvolvimento desse trabalho e ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPR (PPGQ-UFPR) pela oportunidade concedida.

Ao Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA), e ao Ministério da Ciência, Tecnologia Inovação e Comunicação (MCTI)/Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

RESUMO

O preparo de amostra constitui uma etapa determinante em diversos métodos analíticos, especialmente quando se emprega técnicas como cromatografia a líquido – LC e cromatografia a gás – GC, visto que essa etapa pode ser utilizada para eliminar interferentes nas matrizes, aumentar a disponibilidade do analito e concentrá-lo quando este se encontra em concentrações extremamente baixas.

Os pesticidas, que abrange o grupo dos herbicidas, estes com larga aplicação nas mais diversas culturas agrícolas, são exemplos de compostos que muitas vezes estão presentes em nível traço nas matrizes ambientais, em decorrência de suas características físico-químicas, e por tal motivo constituem um grupo de grande interesse em estudos ambientais e conseqüentemente no desenvolvimento de métodos de preparo de amostra. Em paralelo, o estudo de fases sorventes alternativas frente às fases comerciais existentes para atuarem como concentradores analíticos, também são de grande relevância, sendo que nesse contexto, pode-se citar os argilominerais.

No presente estudo, foram desenvolvidas fases sorventes baseadas no argilomineral vermiculita (VT) modificado com sais de alquilamônio como o brometo de hexadeciltrimetilamônio (HTMA), brometo de tetrabutilamônio (TBA) e brometo de tetradeciltrimetilamônio (TDTMA), para serem investigadas como materiais para a técnica de extração em fase sólida(SPE) de forma miniaturizada, com intuito de concentrar os analitos.

Os experimentos foram realizados em batelada e em fluxo na forma de pequenas colunas, contendo 20,0 mg das fases sorventes. Os analitos investigados foram quatro herbicidas triazínicos, a simazina (SIM), atrazina (ATZ), ametrina (AM) e prometrina (PRO). Os percentuais de sorção atingiram valores entre 50,2% (SIM/VT-HTMA) até 87,8% (PRO/VT-TDTMA), com valores de recuperação entre 14,0 (SIM/VT-HTMA) e 102,1% (PRO/VT-HTMA). Os fatores de enriquecimento obtidos foram de 2,4 vezes (ATZ/VT-TDTMA) a 39,8 vezes (PRO/VT-HTMA), com limites de detecção de 1,04 $\mu\text{g L}^{-1}$ (AM/VT-HTMA) a 29,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (ATZ/VT-TDTMA) e limites de quantificação entre 3,48 $\mu\text{g L}^{-1}$ (AM/VT-HTMA) e 98,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ (ATZ/ VT-TDTMA). Em geral, os resultados obtidos foram satisfatórios; entretanto, pode-se inferir que a estratégia de modificação da VT proposta no presente estudo poderia proporcionar melhores resultados para analitos com características mais apolares.

Palavras chave: Sais de Alquilamônio. Vermiculita. Herbicidas Triazínicos. Extração em fase sólida.

ABSTRACT

The sample preparing is a relevant step for a lot of analytical methods, especially for using liquid chromatography – LC and gas chromatography – GC techniques since this step may be used for interference removal from the matrices, improve the availability of the analytes and for preconcentration purposes when it is at very low concentrations.

Pesticides, that includes the herbicides these ones with extensive use in the agriculture, are examples of substances that are found at trace levels in many environmental matrices, owing to their physicochemical characteristics, and for this reason these species are very relevant in environmental studies, and also in the development of sample preparing methods. In addition to, the investigation of alternative sorbent phases in comparison to the commercial ones are also of great relevance and the clay minerals can be mentioned under this context.

In this study, sorbent phases based on the clay mineral vermiculite (VT) modified by alkylammonium salts, hexadecyltrimethylammonium bromide (HTMA), tetrabutylammonium bromide (TBA) and tetradecyltrimethylammonium bromide (TDTMA) were prepared, aiming their use for the solid-phase extraction (SPE) technique in a miniaturized version for preconcentration purposes.

The experiments were carried out in batch and in flow system using small columns containing 20,0 mg of the sorbent phase. The chosen analytes were four triazines herbicides, simazine (SIM), atrazine (ATZ), ametryn (AM) and prometryn (PRO). The sorption rates were between 50,2% (SIM/VT-HTMA) up to 87,8% (PRO/VT-TDTMA), with recovery values from 14,0% (SIM/VT-HTMA) to 102,1% (PRO/VT-HTMA). The enrichment factors were from 2,4 times (ATZ/VT-TDTMA) to 39,8 times (PRO/VT-HTMA), with limit of detection of 1,04 $\mu\text{g L}^{-1}$ (AM/VT-HTMA) to 29,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (ATZ/VT-TDTMA) and limit of quantitation between 3,48 $\mu\text{g L}^{-1}$ (AM/VT-HTMA) and 98,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ (ATZ/ VT-TDTMA). The results observed in the present study were satisfactory; however, one can infer that the proposed VT modification could afford better results for the analytes of less polar characteristics.

Keywords: Alkylammonium salts. Vermiculite. Triazines herbicides. Solid-phase extraction.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ETAPAS DA SPE	23
FIGURA 2 - ESTRUTURA CRISTALINA DE ARGILOMINERAIS 2:1, COM ESTRUTURA OCTAÉDRICA EM AMARELO, TETRAÉDRICA EM AZUL E CÁTIOS INTERLAMELARES EM ROXO.....	25
FIGURA 3 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DE CLASSES DE SILICATOS	26
FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DA MOLÉCULA DE UM SAA	26
FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO DE POSSÍVEIS DISTRIBUIÇÕES DOS SAA NO ESPAÇO INTERLAMELAR DE UM ARGILOMINERAL	27
FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO DE VERMICULITA EXPANDIDA EVIDENCIANDO A ESTRUTURA LAMELAR DA MESMA.....	28
FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DOS SAIS (A) HTMA, (B) TBA E (C) TDTMA.....	30
FIGURA 8 - ESQUEMA REPRESENTATIVO PARA AVALIAR A SORÇÃO EM COLUNA	34
FIGURA 10 - ESPECTROS COMPARATIVOS OBTIDOS POR ESPECTROMETRIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR REFLECTÂNCIA DIFUSA (DRIFT) PARA (A) VT, VT-HTMA E HTMA, (B) VT, VT-TBA E TBA E (C) VT, VT-TDTMA E TDTMA	37
FIGURA 11 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA A VT E PARA VT MODIFICADAS.....	38
FIGURA 12 - DETALHE DE ÁREA DE MAIOR INTERESSE ENTRE OS DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA A (A) VT IN NATURA E PARA VT-HTMA, (B) VT IN NATURA E PARA VT-TBA, (C) VT IN NATURA E PARA VT-TDTMA	39
FIGURA 13 - IMAGENS OBTIDAS POR SEM, UTILIZANDO AUMENTO DE 100.000 VEZES, MOSTRANDO A SUPERFÍCIE MAIS IRREGULAR DA VT(A) QUANDO COMPARADA À VT-HTMA (B) E À VT-TDTMA (C)	42
FIGURA 14 - ESPECTROS OBTIDOS MOSTRANDO OS PRINCIPAIS ELEMENTOS PRESENTES NA VT E NAS VT MODIFICADAS OBTIDAS POR EDS.....	43
FIGURA 15 - CROMATOGRAMA REFERENTE À SEPARAÇÃO DOS ANALITOS SIM, ATZ, AM E PRO	46
FIGURA 16 - SORÇÃO EM DIFERENTES TEMPOS DE CONTATO DO COMPOSTO (A) AM, (B) ATZ, (C) PRO, E (D) SIM.....	48

FIGURA 17 - REPRESENTAÇÃO REFERENTE A PORCENTAGEM DE ANALITO SORVIDO POR CADA FASE SORVENTE SENDO (A) SIM, (B) ATZ, (C) AM E (D) PRO	50
FIGURA 18 - SORÇÃO DAS TRIAZINAS EM DIFERENTES VALORES DE pH.....	51
FIGURA 19 - SORÇÃO DOS ANALITOS PELOS ARGILOMINERAIS MODIFICADOS EM DIFERENTES VAZÕES	53
FIGURA 20 - PERCENTUAL DE SORÇÃO DOS ANALITOS EM DIFERENTES MASSAS DE FASES SORVENTES ONDE VT-HTMA (A) E VT-TDTMA (B)	55
FIGURA 21 - CROMATOGRAMAS OBTIDOS REALIZANDO A DESSORÇÃO DOS ANALITOS UTILIZANDO (A) ACE, (B) ACN E (C) MEOH.....	56
FIGURA 22 - GRÁFICOS REFERENTES A CADA VOLUME DE SOLVENTE UTILIZADO PARA A DESSORÇÃO DOS ANALITOS DA FASE SORVENTE VT-HTMA EM TERMOS DE CONCENTRAÇÃO FINAL PARA DIFERENTES VOLUMES DE SOLVENTE EMPREGADOS NA DESSORÇÃO	58
FIGURA 23 - GRÁFICOS REFERENTES A CADA VOLUME DE SOLVENTE UTILIZADO PARA A DESSORÇÃO DOS ANALITOS DA FASE SORVENTE VT-TDTMA EM TERMOS DE CONCENTRAÇÃO FINAL	59
FIGURA 24 - CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS PARA O MÉTODO OTIMIZADO UTILIZANDO COMO FASE SORVENTE VT-HTMA PARA (A) ATZ, (B) AM E (C) PRO	61
FIGURA 25 - CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS PARA O MÉTODO OTIMIZADO UTILIZANDO COMO FASE SORVENTE VT-TDTMA PARA (A) ATZ, (B) AM E (C) PRO	62

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CLASSIFICAÇÃO DE PESTICIDAS DE ACORDO COM SEU POTENCIAL DE PERICULOSIDADE AMBIENTAL.....	18
TABELA 2 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS ANALITOS.....	19
TABELA 3 - TEORES DE CARBONO NAS AMOSTRAS DE VT, VT-HTMA E VT-TDTMA DETERMINADOS POR TITULOMETRIA E POR ANÁLISE ELEMENTAR	44
TABELA 4 - VALORES DE ÁREA SUPERFICIAL OBTIDOS PARA CADA FASE SORVENTE.....	45
TABELA 5 - VALORES CALCULADOS ($\mu\text{G L}^{-1}$) DE LOQ E LOD PARA CADA ANALITO.	47
TABELA 6 - VALORES DE RECUPERAÇÃO CALCULADOS UTILIZANDO AS CONDIÇÕES IDEAIS DE SORÇÃO E DESSORÇÃO	60
TABELA 7 - PARÂMETROS DE MÉRITO RELATIVOS ÀS CURVAS ANALÍTICAS DO MÉTODO OTIMIZADO (CONCENTRAÇÃO EM $\mu\text{G L}^{-1}$).....	63
TABELA 8 – FATORES DE ENRIQUECIMENTO.....	64
TABELA 9 – COMPARATIVO DOS RESULTADOS OBTIDOS COM A LITERATURA	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACE	- Acetona
ACN	- Acetonitrila
ATZ	- Atrazina
AM	- Ametrina
BET	- Método de Brunauer, Emmett, Teller
C18	- Octadecilsilano
CEC	- Contaminantes de Preocupação Emergentes
DEA	- Desetil-atrazina
DIA	- Desisopropil-atrazina
DQUI	- Departamento de Química – Universidade Federal do Paraná (UFPR)
DRIFT	- Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier por refletância difusa
DSEA	- Departamento de Solos e Engenharia Agrícola – UFPR
EDS	- Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X
FTIR	- Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier
GC	- Cromatografia a Gás
HPLC	- Cromatografia a Líquido de Alta Eficiência
HTMA	- Brometo de Hexadeciltrimetilamônio
LC	- Cromatografia a Líquido
LC-DAD	- Cromatografia a Líquido com Detector por Arranjo de Diodos
LLE	- Extração Líquido-Líquido
LPME	- Microextração em fase líquida
LOD	- Limite de detecção
LOQ	- Limite de quantificação
MeOH	- Metanol
PRO	- Prometrina
PTFE	- Politetrafluoretileno (Teflon®)
RSD	- Desvio padrão relativo
SAA	- Sais de alquilamônio
SEM	- Microscopia Eletrônica de Varredura
SEM-EDS	- Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X acoplado ao sistema de Microscopia Eletrônica de Varredura

SIM	- Simazina
SPE	- Extração em Fase Sólida
VT	- Vermiculita
VT-HTMA	- Vermiculita modificada com brometo de hexadeciltrimetilamônio
VTM	- Vermiculitas modificadas
VT-TBA	- Vermiculita modificada com brometo de tetrabutilamônio
VT-TDTMA	- Vermiculita modificada com brometo de tetradeciltrimetilamônio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REVISÃO DE LITERATURA	15
3.1 CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE	15
3.1.2 <i>Defensivos agrícolas e herbicidas triazínicos</i>	17
3.2 TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO	20
3.2.1 <i>Extração em fase sólida</i>	22
3.3 VERMICULITA.....	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1 AMOSTRAS E REAGENTES	30
4.2 TRATAMENTO DA VERMICULITA.....	31
4.3 CARACTERIZAÇÕES	31
4.4 DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO	32
4.5 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE SORÇÃO EM BATELADA	33
4.6 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE SORÇÃO EM COLUNA	34
4.8 AVALIAÇÃO E TRATAMENTO DE DADOS	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 CARACTERIZAÇÕES DAS FASES SORVENTES POR DIFERENTES TÉCNICAS	37
5.2 ESTUDO DAS CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS	45
5.3 ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE SORÇÃO EM BATELADA.....	47
5.4 ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE SORÇÃO EM COLUNA	52
5.5 ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE DESSORÇÃO EM COLUNA.....	56
5.5.1 <i>Escolha do solvente para dessorção</i>	56
5.5.2 <i>Definição do volume ideal de solvente para dessorção</i>	57
5.5.3 <i>Avaliação dos parâmetros de mérito</i>	60
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO	66

REFERÊNCIAS.....	68
-------------------------	-----------

1 INTRODUÇÃO

Os pesticidas químicos são largamente utilizados nas mais diversas culturas agrícolas, cerca de 2,5 milhões de toneladas de defensivos agrícolas são utilizadas no mundo anualmente. Esses pesticidas muitas vezes possuem baixa interação com o solo e alta solubilidade podendo contaminar matrizes ambientais como solo e água, quando utilizados ou descartados inadequadamente. Muitos desses contaminantes são pesticidas, como por exemplo, os herbicidas. Esses compostos, além de não serem eliminados nos processos de tratamento de água, usualmente estão em baixíssimas concentrações em compartimentos aquáticos, na ordem de micrograma ou nanograma por litro. Essa concentração tão baixa torna difícil a detecção e quantificação mesmo com técnicas analíticas como a cromatografia a líquido e cromatografia a gás, fazendo uso de diferentes sistemas de detecção. Um modo de contornar essa limitação é realizar uma etapa prévia de concentração das espécies de interesse no preparo das amostras, sendo que muitas alternativas vêm sendo investigadas, com um destaque especial para a técnica de extração em fase sólida (SPE).

Há no mercado a disponibilidade de uma grande variedade de fases sorventes sendo comercializadas na forma de cartuchos ou de discos para SPE, entretanto, são produtos caros e nem sempre aplicáveis a uma grande gama de analitos. Assim o desenvolvimento de fases sorventes eficientes e de baixo custo, torna-se um interessante objeto de estudo. Um material com grande potencial, e já comprovado para alguns analitos específicos, são os argilominerais modificados, os quais são compostos com elevada capacidade de sorção. Os argilominerais que são silicatos hidratados de ferro, alumínio e magnésio, especialmente aqueles do tipo 2:1, possuem estrutura lamelar e entre essas lamelas há um espaço, no qual é possível sorver íons e mesmo parte de moléculas grandes como os sais de alquilamônio (SAA).

No presente trabalho foi proposto um estudo de modificação do argilomineral vermiculita (VT) com diferentes SAA, a fim de avaliar o aumento da capacidade de sorção do argilomineral na forma modificada em relação à forma *in natura*, quanto à influência da estrutura do sal na sua capacidade de sorção. As formas modificadas dos argilominerais foram investigadas visando a aplicação como fases sorventes alternativas para a técnica de SPE. Os compostos de interesse no presente estudo foram quatro herbicidas da classe das triazinas: a ametrina (AM), atrazina (ATZ), simazina (SIM) e a prometrina (PRO), que são amplamente utilizados nas mais diversas culturas agrícolas e possuem um apreciável

potencial de lixiviação e de escoamento superficial, em decorrência das suas características físico-químicas, além de considerável toxicidade.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Efetuar a modificação do argilomineral vermiculita com diferentes sais de alquilamônio e avaliar o emprego como fase sorvente para extração em fase sólida, visando a aplicação com herbicidas da classe das triazinas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Modificar o argilomineral VT com diferentes SAA, e avaliar o processo de modificação por diferentes técnicas de caracterização;
- b) Comparar possíveis diferenças no processo de sorção entre a VT *in natura* e a VT modificada, frente aos herbicidas AM, ATZ, SIM e PRO;
- c) Avaliar a possibilidade de miniaturização do sistema de SPE na forma de pequenas colunas;
- d) Investigar a influência de parâmetros relacionados com a extração dos herbicidas, como massa de sorvente, pH, força iônica, vazão e volume de amostra, bem como a influência de diferentes solventes e volume dos mesmos na etapa de dessorção;
- e) Desenvolver e otimizar método cromatográfico utilizando a técnica de cromatografia a líquido com sistema de detecção por arranjo de diodos (LC–DAD) para a quantificação dos analitos após a etapa de concentração dos herbicidas.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE

Com o advento de novos recursos, novas tecnologias e novos produtos sendo comercializados, substâncias supostamente ausentes nas matrizes ambientais passaram a ser frequentemente detectadas (BOLONG *et al.*, 2009). Esses compostos são produtos ou subprodutos de origem antrópica, como esgoto residencial e industrial, substâncias utilizadas em atividades agrícolas, entre outros. Atualmente essas substâncias são denominadas como contaminantes de preocupação emergente (CEC), sendo que já foram identificadas cerca de 700 substâncias classificadas como CEC (NORMAN, 2017). Essa lista inclui não somente os produtos contaminantes primários, mas também seus metabólitos e produtos de degradação, que muitas vezes podem apresentar toxicidade superior aos dos próprios compostos dos quais foram originados. (GARCÍA *et al.*, 2017; PATIÑO *et al.*, 2015; RODRIGUEZ-NARVAEZ *et al.*, 2017). As principais classes são de produtos farmacêuticos, resíduos de indústrias químicas e pesticidas (GEISSEN, *et al.*, 2015).

Dentro da classe de produtos farmacêuticos encontram-se diversos tipos de medicamentos como antibióticos, antiepilépticos, analgésicos, anti-inflamatórios, anticoncepcionais, reguladores lipídicos, beta bloqueadores, diuréticos, medicamentos de contraste, cosméticos, estimulantes, entre outros (DEBLONDE *et al.*, 2011). Fármacos de forma geral são quimicamente estáveis, o que os tornam contaminantes persistentes no meio ambiente, podendo contaminar diversas matrizes ambientais. No trabalho de Barber *et al.*, (2009) o antibiótico sulfametoxazol, foi detectado após décadas e a quilômetros de distância do local de aporte. Outras substâncias como os anticonvulsivos primidona e carbamazepina foram detectados em águas subterrâneas, indicando grande permeabilidade desses compostos através dos solos. (WOLF *et al.*, 2012; VAN STEMPTVOORT *et al.*, 2013). Além disso muitos desses compostos podem atuar como interferentes endócrinos tanto em animais quanto em humanos, sendo, portanto, danosos a saúde (GHISELLI & JARDIM, 2007; SODRÉ, 2010).

Resíduos de indústrias químicas como surfactantes, plastificantes, agentes de limpeza, aditivos químicos, entre outros, também são classificados como CEC. O detergente nonilfenol e o plastificante bisfenol A foram encontrados em efluentes industriais, em águas subterrâneas e em águas superficiais (LATORRE *et al.*, 2003; NAKADA *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2015). Muitos desses produtos não possuem seus efeitos toxicológicos

completamente conhecidos, especialmente os efeitos crônicos. Entretanto, sabe-se que o bisfenol A é um potencial interferente endócrino, mesmo em concentrações relativamente baixas (WARHUST, 1995; SALGUEIRO-GONZALÉZ *et al.*, 2017).

Os pesticidas químicos, de acordo com a Organização para a Agricultura e Alimentação das Nações Unidas (FAO), são substâncias destinadas à prevenção, à destruição ou ao controle de qualquer praga, incluindo os vetores de doenças humanas ou de animais, que causam prejuízo na produção, armazenagem, transporte ou comercialização de alimentos, interferindo no metabolismo de alguma função vital da espécie a qual se pretende combater (BAIRD, 2002). Dependendo do organismo alvo existem nomenclaturas específicas para cada pesticida, entre eles estão os inseticidas (controle de insetos), fungicidas (controle de fungos), herbicidas (combate às plantas invasoras), fumigantes (combate às bactérias do solo), algicida (combate às algas), avicidas (combate às aves), nematocidas (combate aos nematoides), moluscicidas (combate aos moluscos), acaricidas (combate aos ácaros), além de reguladores de crescimento, desfolhantes (combate às folhas indesejadas) e dissecentes (SILVA e FAY, 2004). Diversos representantes dessa classe possuem comprovado potencial cancerígeno, sendo altamente perigosos a saúde humana e animal (WINKELMANN & KLAINE, 1991).

A contaminação dos corpos hídricos pode ocorrer de maneira pontual, ou seja, pelo despejo de efluentes em um sistema aquático, ou de forma extensiva, como a contaminação causada pela lixiviação de pesticidas aplicados em lavouras, que podem ser arrastados para águas superficiais e subterrâneas, por exemplo (NAIDU *et al.*, 2016). Além disso, no Brasil estima-se que apenas 50,3% das residências possuem descarte adequado de esgoto de acordo com dados atualizados em 2017 do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), ocasionando grande aporte de CEC no meio ambiente de forma inadequada.

Todos esses compostos encontram-se normalmente em concentrações muito baixas no meio ambiente, na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} (CHENG *et al.*, 2018). Devido à baixa concentração desses compostos nas matrizes ambientais, os métodos tradicionais de tratamento de águas acabam por não conseguir eliminá-los (PETRIE *et al.*, 2015), sendo que estudos como o de Benotti *et al.*, (2009) identificaram a presença de CEC até mesmo em água potável.

No Brasil a qualidade da água potável é monitorada com base na Portaria do Ministério da Saúde (MS Nº 2914 de 12/12/2011), entretanto essa regulamentação não abrange os CEC. Assim, a falta de regulamentação de políticas para remoção desses contaminantes, acabam por dificultar a implementação de métodos efetivos de remoção dos

CEC. Até mesmo o descarte de CEC, ainda não foi regulamentado por nenhum país, exceto a Suíça, (RIZZO *et al.*, 2019). Dentre a vasta gama de substâncias classificadas como CEC, os efluentes agrícolas constituem o principal alvo de debate e de tentativas de regulamentação, por cientistas, políticos e chefes de estado, atualmente, (RIZZO *et al.*, 2018).

3.1.2 Defensivos agrícolas e herbicidas triazínicos

Desde 2008 o Brasil é o maior consumidor mundial de agrotóxicos, e estima-se que em 2017 foram utilizadas 540 mil toneladas do produto, com um aumento de 50% em relação ao ano de 2010, segundo o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). O estado do Paraná é o segundo estado com maior consumo de defensivos agrícolas do país, correspondendo a 16% do consumo total brasileiro, atrás apenas do estado de São Paulo, que consome 25% (AGEITEC – Agência Embrapa de Informação Tecnológica). Segundo o boletim anual de produção, importação, exportação e venda de agrotóxicos, fornecido pelo IBAMA em 2014 e atualizado em 2016 os dez defensivos agrícolas mais utilizados no Brasil foram: glifosato e seus sais, 2,4–D, acefato, óleo mineral, clorpirifós, óleo vegetal, ATZ, mancozebe, metomil e diuron.

Os pesticidas são largamente empregados a fim de maximizar a produção de alimentos, e dentre estes os herbicidas são os mais utilizados correspondendo a aproximadamente 40% de todos os pesticidas empregados mundialmente (PROSSER *et al.*, 2016). Os herbicidas da classe das triazinas merecem destaque, principalmente pela larga aplicação e baixa interação com as partículas do solo, e, portanto, são mais susceptíveis aos processos de escoamento superficial e lixiviação, sendo potenciais contaminantes de corpos aquáticos, subterrâneos ou superficiais (YUE, 2017). A ATZ (6-cloro-N²-etil-N⁴-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina) é o mais importante herbicida da classe das triazinas. Suas principais aplicações são no controle de plantas infestantes em culturas de abacaxi, cana-de-açúcar, milho, milheto entre outras. É considerado um pesticida perigoso ao meio ambiente (IBAMA, 2012), sendo, portanto, classificado como classe III, conforme apresentado na Tabela 1.

TABELA 1 - CLASSIFICAÇÃO DE PESTICIDAS DE ACORDO COM SEU POTENCIAL DE PERICULOSIDADE AMBIENTAL

Classe I	Produto altamente perigoso ao meio ambiente
Classe II	Produto muito perigoso ao meio ambiente
Classe III	Produto perigoso ao meio ambiente
Classe IV	Produto pouco perigoso ao meio ambiente

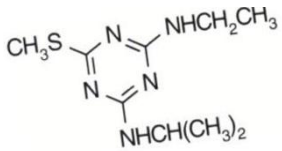
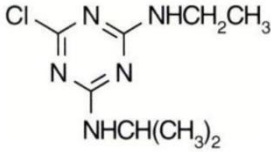
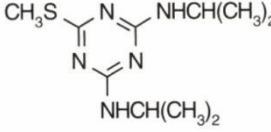
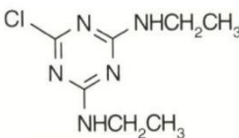
FONTE: (IBAMA, 2012)

Além disso, estudos demonstraram que atrazina mesmo em baixas concentrações pode causar distúrbios no sistema nervoso, endócrino e imune. Devido aos riscos à saúde de diversos organismos vivos a ATZ foi banida da União Europeia em 2003, porém continua a ser utilizada em países como Estados Unidos, China e no Brasil (LIN *et al.*, 2019). A ATZ também pode gerar produtos de degradação, especialmente a desetil-atrazina (DEA) e a desisopropil-atrazina (DIA), que também possuem toxicidade elevada (WINKELMANN & KLAINE, 1991).

O segundo herbicida triazínico mais utilizado é SIM (cloro- 4,6 - bis (etilamino) -s-triazina). A SIM é um herbicida alvo de preocupação devido principalmente a sua persistência moderada no meio ambiente, difícil degradação e alta toxicidade. Esse composto pode causar mutações, disfunções no sistema reprodutor e no sistema imune, especialmente em anfíbios e peixes (ZHANG *et al.*, 2017).

Tanto a SIM, quanto os outros herbicidas triazínicos como a AM e PRO possuem aplicação em culturas agrícolas semelhantes e apresentam a mesma classificação toxicológica (ANVISA, 2017). As principais propriedades físico-químicas dos herbicidas mencionados são mostradas na Tabela 2.

TABELA 2 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS ANALITOS.

Composto	Solubilidade em H ₂ O (mg L ⁻¹ , 25 °C)	pK _a	log K _{ow} *	PRESSÃO DE VAPOR mmHg (25 °C)
AM 	209,0	4,10	2,98	2,74.10 ⁻⁶
ATZ 	33,0	1,60	2,61	2,89.10 ⁻⁷
PRO 	33,0	1,62	3,51	1,24.10 ⁻⁶
SIM 	6,2**	4,05**	2,18	6,1.10 ^{-9**}

Fonte: (PUBCHEM). *log K_{OW}: log do coeficiente de partição octanol-água. ** 20 °C

De modo geral, o problema de contaminação de águas superficiais e subterrâneas está principalmente atrelado às características como solubilidade em água e log K_{OW} (Tabela 2). Dessa forma, resíduos de ATZ e demais herbicidas triazínicos tem sido encontrado em águas subterrâneas há várias décadas, de acordo com a literatura. No trabalho de Cassada e Spalding (1994) foi determinada a presença de ATZ tanto em águas subterrâneas quanto em águas superficiais. Navarro et al. (2004), também relataram a presença de ATZ, bem como de SIM e PRO, em amostras de águas naturais de rios, de mar e águas subterrâneas na região de Murcia na Espanha.

Também foram avaliadas amostras de água provenientes de rios e amostras de sólidos suspensos onde os autores detectaram ATZ e SIM em concentração de 35 a 1150 ng L⁻¹, respectivamente, para águas de rios e até 1075 ng g⁻¹ de SIM nos sólidos em suspensão

(ZHANG *et al.*, 2017). Também foi identificada a presença de AM e ATZ no rio Pardo em São Paulo, em concentração de 0,32 e 0,27 $\mu\text{g L}^{-1}$ (MACHADO *et al.*, 2016), e de ATZ em concentração de 50 ng L^{-1} em águas superficiais, após 12 anos da proibição do uso na região estudada, indicando grande persistência no ambiente (KOROŠA *et al.*, 2016). Em amostras de água potável, foi detectada ATZ em concentração entre 35 ng L^{-1} e 195 ng L^{-1} , indicando que os métodos tradicionais de tratamento de água não conseguem remover completamente este poluente (MONTIEL – LEÓN *et al.*, 2019).

Os pesticidas podem ser encontrados frequentemente em matrizes ambientais com concentrações extremamente baixas, geralmente em nível traço. Atualmente a IUPAC (IUPAC, 1979, p. 2243) considera uma espécie em nível de traços quando a substância a ser determinada se encontra com concentração inferior a 100 $\mu\text{g g}^{-1}$, o que dificulta a sua determinação por muitas técnicas analíticas convencionais. As técnicas de cromatografia a gás (GC) e de cromatografia a líquido (LC) são usualmente utilizadas na etapa de quantificação, possuindo diferentes sistemas de detecção, o que permite a determinação de uma vasta gama de diferentes analitos orgânicos e em alguns casos inorgânicos (MACHADO *et al.*, 2016; MONTIEL-LEÓN *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2019).

3.2 TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO

Embora as técnicas cromatográficas previamente mencionadas sejam muito bem consolidadas, na maior parte das vezes se faz necessário o emprego de etapas prévias como a extração e a concentração das espécies de interesse, sendo que essas etapas influenciam diretamente na precisão, exatidão e no limite de detecção (LOD) de muitos métodos analíticos (DASTAFKAN *et al.*, 2015). Nesse contexto, há técnicas que podem ser utilizadas para realizar a etapa de concentração do analito, como a extração líquido-líquido (LLE) e a extração em fase sólida (SPE). Além disso, diferentes formas miniaturizadas de extração têm sido investigadas como a microextração em fase líquida (LPME) e a microextração em fase sólida, entre outras.

A LLE se baseia no coeficiente de partição entre duas fases imiscíveis. Adaptando-se adequadamente a relação de solventes e as características do analito, a transferência do analito de uma fase pode ocorrer de forma seletiva para a outra fase, podendo-se, portanto, utilizar essa técnica de forma a efetuar a concentração dos analitos (AMORIM *et al.*, 2005; LEMOS *et al.*, 2019). Entretanto, é intrínseco a LLE diversos fatores que acabam por tornar essa técnica, muitas vezes, inconveniente. Entre esses fatores estão, o alto consumo de

solventes orgânicos, que normalmente possuem significativa toxicidade, bem como a necessidade de evaporação desse solvente para efetuar a concentração do analito, o que expõe o operador a riscos, além de ser um processo normalmente demorado. Além disso, a técnica possui limitações para automação e é muitas vezes incompatível com determinadas técnicas cromatográficas e espectrofotométricas (SPIETELUN et al., 2014; YAN et al., 2014).

De modo a contornar ou ao menos amenizar, alguns fatores considerados inconvenientes associados à técnica de LLE, vem sendo desenvolvidas diversas técnicas miniaturizadas como a microextração em fase líquida (LPME), e algumas variáveis como a microextração em gota única (SDME), microextração líquido-líquido suportada com fibra oca (HF-LPME) e a extração líquido-líquido dispersiva (DLLME) (AMORIM et al., 2005; SPIETELUN et al., 2014). Todas essas técnicas apresentam como característica fundamental o menor consumo de solvente do que a técnica tradicional de LLE; entretanto, ainda assim algumas dessas variáveis dificultam a possibilidade de automação bem como não permitem o desenvolvimento de fases alternativas para a extração.

Outra técnica clássica de extração é a SPE, que é baseada no equilíbrio de partição entre uma fase líquida e uma fase sólida sorvente. A SPE surgiu comercialmente em 1976, a fim de ser uma alternativa as desvantagens apresentadas pelas LLE, e atualmente é a técnica de extração mais utilizada em análises de rotina (JARDIM, 2010). Essa técnica permite a extração e possível concentração do analito pela sua sorção na fase sólida. A escolha da fase sorvente constitui uma etapa essencial para obter bons fatores de seletividade, capacidade sortiva e a própria eficiência da técnica (HASHEMI et al., 2018).

A aplicação da SPE torna-se vantajosa por possuir baixo consumo de solventes, quando comparada à técnica convencional de LLE, facilidade de automação e possibilidade de concentrar a espécie de interesse, bem como permite o desenvolvimento de fases extratoras alternativas (NOVÁKOVÁ e VLCLOVÁ, 2009). São exemplos de fases alternativas a utilização de materiais magnéticos para extração, o uso de polímeros molecularmente impressos, o uso de nanomateriais baseados em carbono e demais fases como, por exemplo, argilominerais (ANDRADE-EIROA et al., 2016).

Assim entre as abordagens mencionadas, alguns aspectos proporcionam à SPE um especial interesse, que será explorado a seguir.

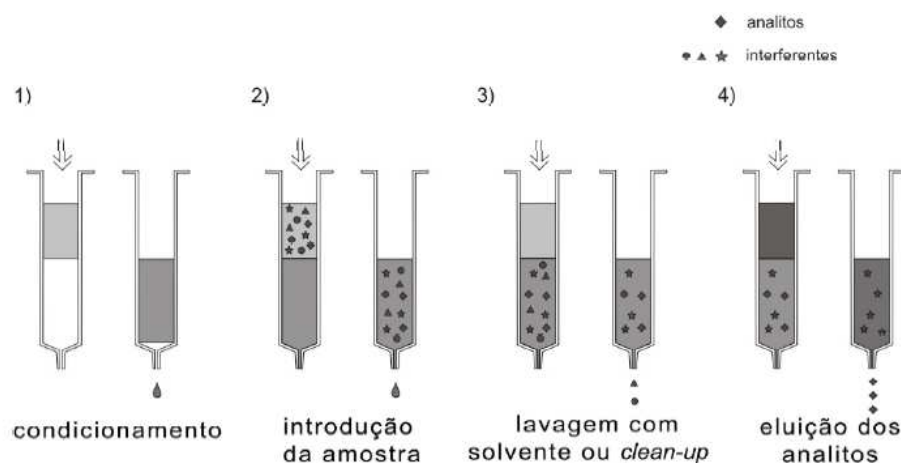
3.2.1 Extração em fase sólida

A SPE atualmente é a técnica mais utilizada no preparo de amostras ambientais (ZULOAGA et al., 2012), para remover interferentes e isolar os analitos. As duas principais modalidades são em forma de disco e de cartucho. No primeiro caso, a fase sorvente encontra-se em forma de disco, que possui usualmente 47 mm de diâmetro interno e 0,5 mm de espessura, e apresenta vantagens como maior uniformidade da superfície sorvente, exige menor pressão para a percolação do solvente e da amostra e permite a utilização de menores volumes de eluente. Já a utilização da técnica em forma de cartucho, oferece a possibilidade de sorção de uma maior quantidade de analito, a percolação de um maior volume de amostra e de solvente, entre outras vantagens, sendo o modo mais empregado em SPE (JARDIM, 2010). Segundo Hercegová, Domotorová e Matisová (2007), o preparo de amostra corresponde à etapa mais lenta e muitas vezes mais cara do processo analítico. Entretanto, os cartuchos disponíveis no mercado possuem um custo relativamente elevado e muitas vezes é difícil selecionar o cartucho adequado para cada aplicação (NOVÁKOVÁ e VLCLOVÁ, 2009).

O procedimento para SPE é ilustrado na Figura 1, sendo constituído basicamente por quatro etapas: 1) Condicionamento, 2) Introdução da amostra, 3) *Clean-up*, 4) Eluição dos analitos. Na primeira etapa é adicionado um solvente que ativará a fase sorvente. Idealmente esse solvente deve ser igual ao empregado para eluir a amostra. Em seguida realiza-se a passagem do solvente geralmente água de elevada pureza, visando remover o solvente do condicionamento. Na segunda etapa, ocorre a percolação da amostra, a qual deve ser feita, preferencialmente, de forma lenta de modo que seja possível a interação entre as espécies de interesse e o sorvente. É importante também determinar o volume de *breakthrough*, que é o volume máximo de amostra que pode ser adicionado ao cartucho com maior recuperação possível do analito. Na terceira etapa, realiza-se a lavagem com solvente, de forma a retirar-se os possíveis interferentes ou contaminantes onde deve ser empregado um solvente que não remova o analito do cartucho. Frequentemente utiliza-se o mesmo solvente no qual a amostra estava dissolvida, porém com alterações de pH e força iônica, ou mesmo contendo pequenas quantidades de um solvente adequado, desde que não proporcione a remoção dos analitos. Ao final de todas as etapas de SPE espera-se que o cartucho contenha majoritariamente a espécie de interesse e que todos ou a maioria os contaminantes tenham

sido eluídos. Por fim o analito é removido da fase sorvente utilizando o solvente adequado (BOJKO et al., 2012; JARDIM, 2010).

FIGURA 1 - ETAPAS DA SPE



FONTE: JARDIM (2010).

Embora a técnica de SPE seja relativamente antiga, um grande número de trabalhos vem sendo conduzidos, especialmente no sentido de propor novos materiais para realizar a extração. Duarte et al. (2018), utilizaram a técnica de SPE empregando um material polimérico a base de polivinilimidazol visando concentrar os herbicidas diuron, 2,4-D e tebutiuron em amostras de água de lago e de poços artesianos. Foi empregado 100,0 mL de amostra em pH 3,7, efetuada a dessorção com etanol e após a volatilização do solvente, o resíduo foi solubilizado e o volume completado para 10,00 mL e a quantificação foi efetuada pela técnica de voltametria de pulso diferencial. Os autores obtiveram LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$) de 8,16 (diuron) e 36,52 (2,4-D) e recuperação entre 96 e 104%.

Dimpe et al. (2018), também utilizaram a técnica de SPE para quantificação de sulfametoxazol em águas residuais. Para isso os autores desenvolveram um cartucho baseado no uso de carvão ativado obtido a partir de pneus descartados, sendo a extração em fase sólida assistida por micro-ondas. De acordo com os autores, foi observada uma sorção de 138 mg g^{-1} , LOD de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$, e RSD máximo de 6%, além da possibilidade de reutilização do sorvente de até oito vezes.

Esses trabalhos recentes reportados na literatura exemplificam a viabilidade e importância do desenvolvimento de fases alternativas para SPE. Nesse sentido, especial destaque pode ser dado aos argilominerais em função do baixo custo e fácil disponibilidade, além de atrativas características como fases sorventes.

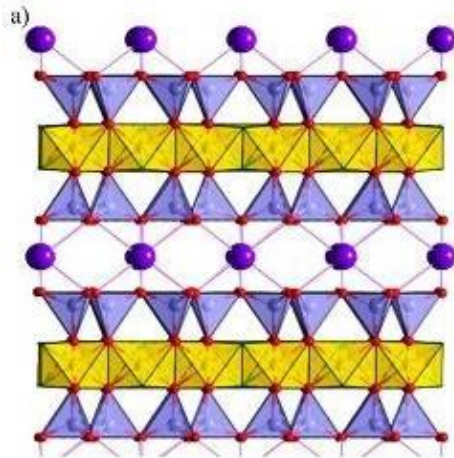
3.3 ARGILOMINERAIS

A formação dos argilominerais pode ocorrer em diversos ambientes, entre eles depósitos vulcânicos, em solos expostos a intempéries, em sedimentos continentais e marinhos, entre outros através de processos químicos e físicos que acabam por modificar os minerais precursores e transformá-los em argilominerais. Os principais fatores que controlam a formação dos mais variados tipos de argilominerais são a composição da rocha precursora, já que esta definirá os elementos disponíveis para geração do argilomineral, o clima, o que inclui a ocorrência de chuvas e teores de umidade, pressão e a temperatura do ambiente em que ocorre a formação do argilomineral; além disso, o tempo que esses minerais são expostos às condições de transformação é um fator fundamental. A proporção água/rocha é considerada o fator determinante na formação de variedades específicas de argilominerais (GALÁN, 2006). Entretanto todos eles partem de uma premissa: são silicatos hidratados de ferro, alumínio e magnésio com composição de elementos minoritários variada, sendo, portanto, chamados de silicatos (MINEROPAR, 2017).

De forma geral climas polares favorecem a formação de ilitas e cloritas; climas temperados favorecem a formação de vermiculita (VT) e estruturas com camadas de diferentes argilominerais; zonas tropicais e mediterrâneas com contraste entre as estações ocorrem frequentemente esmectitas e em climas tropicais e equatoriais caulinitas e demais silicatos de alumínio e ferro são predominantes (GALÁN, 2006).

Os argilominerais podem ser agrupados de acordo com a formação estrutural dos átomos que o constitui, em basicamente 3 tipos: dioctaedral 2:1, trioctaedral 2:1 e o tipo 1:1. Os átomos que compõem o tipo 2:1 se organizam de forma a criar duas camadas de átomos com uma estrutura tetraédrica e uma camada de átomos com estrutura octaédrica entre elas. Essa combinação de três camadas se repete sequencialmente com um espaço entre elas caracterizando as lamelas características do argilomineral (BERTHONNEAU et al., 2017), como pode ser visto na Figura 2.

FIGURA 2 - ESTRUTURA CRISTALINA DE ARGILOMINERAIS 2:1, COM ESTRUTURA OCTAÉDRICA EM AMARELO, TETRAÉDRICA EM AZUL E CÁTIOS INTERLAMELARES EM ROXO

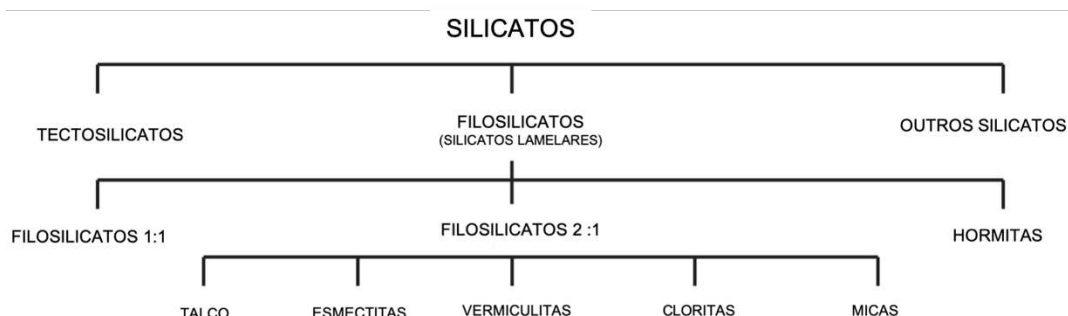


FONTE: Adaptado de (BERTHONNEAU et al., 2017)

Se o cátion que ocupa o centro do octaedro for trivalente ele pode ocupar apenas duas posições dentro do octaedro sendo esse mineral denominado dioctaedral 2:1, entretanto se o cátion for bivalente ele pode ocupar 3 posições sendo o argilomineral denominado trioctaedral 2:1. Esse arranjo resulta em uma carga negativa permanente que permite a ocupação por cátions no espaço interlamelar (BRIGATTI et al., 2013). Nesse espaço interlamelar surge uma densidade de carga negativa resultado da repulsão entre as estruturas tetraédricas, resultando em uma significativa capacidade de sorção. No caso da VT, por exemplo, esse espaço chega a 1,44 nm podendo sorver inúmeros cátions como potássio e sódio e também moléculas significativamente maiores (WU et al., 2015; IŞÇI, 2017). Já argilominerais do tipo 1:1 possuem uma camada de átomos com estrutura tetraédrica ligada a uma camada de estrutura octaédrica, e devido as fortes interações das ligações de hidrogênio entre as bicamadas o mineral não permite que o espaço interlamelar seja expansível (GALÁN, 2006).

Os argilominerais mais utilizados para atuarem como sorventes são os filossilicatos tipo 2:1, são alguns exemplos: talco, VT, muscovita, clintonita, montmorilonita, zeólita, bentonita entre outros (Figura 3). A aplicação de argilominerais como fase sortiva vem adquirindo grande relevância no meio científico por ser um material barato, abundante e de origem natural não sendo, portanto, um material poluente. Os argilominerais da classe dos filossilicatos apresentam mais de 100 aplicações industriais como, por exemplo: fabricação de tinturas e cosméticos, controle de agentes reológicos e como sorventes de poluentes orgânicos em diversas matrizes, como água, ar e solo (MAISANABA et al., 2014).

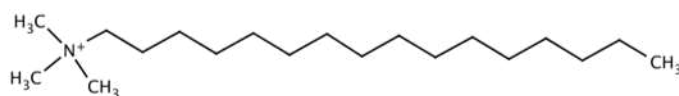
FIGURA 3 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DE CLASSES DE SILICATOS



Fonte: Adaptado de (MAISANABA et al., 2014)

A capacidade sortiva dos argilominerais pode ser significativamente aumentada quando são efetuadas modificações na camada interlamelar; entre elas a inserção de moléculas orgânicas de forma a aumentar a interação entre o argilomineral e compostos com características mais apolares, estes sendo chamados de organoargilominerais. O preparo de argilominerais modificados mais amplamente estudado é o de troca iônica com sais de alquilamônio (SAA) (PAIVA et al., 2008). Isso se deve ao fato de que os SAA possuem uma parte carregada positivamente, devido ao átomo de nitrogênio estar fazendo quatro ligações, e uma longa cadeia de hidrocarbonetos ligados ao átomo de nitrogênio, como mostrado na Figura 4.

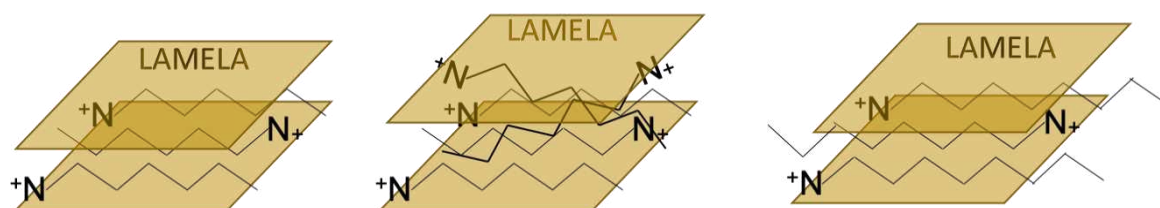
FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DA MOLÉCULA DE UM SAA



Fonte: O autor (2018).

Assim a modificação ocorre quando os SAA através do átomo de nitrogênio substituem os cátions inorgânicos que estão presentes no espaço interlamelar. A inserção das moléculas orgânicas no espaço interlamelar pode ocorrer em diversas disposições, como mostrado na Figura 5, incluindo disposições em que parte da cauda apolar da molécula fica para fora da estrutura do argilomineral aumentando ainda mais a área para interação entre a molécula orgânica e o analito a ser sorvido (GUÉGAN, 2018).

FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO DE POSSÍVEIS DISTRIBUIÇÕES DOS SAA NO ESPAÇO INTELAMELAR DE UM ARGILOMINERAL



FONTE: O autor (2019)

Nesse contexto, diversos trabalhos têm sido conduzidos na literatura, geralmente voltados para estudos envolvendo a remoção de poluentes orgânicos de meio aquoso. Yilmaz et al. (2004) estudaram a capacidade sortiva dos argilominerais bentonita e montmorilonita modificadas com os SAA brometo de trimetilamônio e brometo de hexadeciltrimetilamônio usando fenol em matriz aquosa como poluente modelo. Abate e Masini (2005a) modificaram o argilomineral vermiculita com o SAA hexadeciltrimetilamônio visando avaliar a remoção dos poluentes ATZ, propazina, desetil-atrazina (DEA), deisopropil-atrazina (DIA) e hidroxiatrazina de meio aquoso. Xie et al. (2013) utilizaram zeólita modificada com diversos SAA, os quais variavam no tamanho da cadeia carbônica, com até 22 átomos de carbono, visando a descontaminação de águas, de contaminantes como ácido húmico, fenol, clorofenol, bisfenol A e naftaleno; além dos estudos relacionados à capacidade sortiva, os autores também constataram que o aumento do número de carbonos do SAA aumentou a taxa de sorção do material. Undabeytia et al., (2008) utilizaram o argilomineral montmorilonita modificado com o surfactante brometo de didodecildimetilamônio para tratamento de água visando a remoção de poluentes aniônicos como sulfametoxazol e imazaquina, além de poluentes neutros como ATZ e alacloro, obtendo fatores de remoção superiores a 53,1%. Shattar et al. (2017) utilizaram montmorilonita *in natura* para remoção de ametrina de soluções aquosas obtendo uma capacidade sortiva de 188,81 mg g⁻¹ para o material. Lelario et al. (2017) modificaram montmorilonita com os sais octadeciltrimetilamônio, didodecildimetilamônio e benzildimetilhexadecilamônio e realizaram um estudo do percentual de remoção de simazina, sulfetrazona e diclofenaco, o qual chegou a valores de até 80%.

3.3 VERMICULITA

A VT é um silicato hidratado de magnésio alumínio e ferro, originado a partir da perda de potássio e de outros elementos do argilomineral ilita, em uma linha de degradação de ilita → vermiculita → esmectita (GALÁN, 2006). A VT possui uma estrutura micáceo-lamelar, separando-se em lamelas finas e flexíveis como pode ser visto na Figura 6.

FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO DE VERMICULITA EXPANDIDA EVIDENCIANDO A ESTRUTURA LAMELAR DA MESMA



Fonte: IMPÉRIO DAS ESSÊNCIAS (2019, não paginado)

Quando comparados com demais minerais, os argilominerais e especialmente a VT, apresentam área superficial e porosidade relativamente elevados e carga superficial negativa, o que permite que tais materiais sejam utilizados como sorvente ou carregador. Assim a VT possui diversas aplicações industriais como, por exemplo: na construção civil é principalmente utilizada como revestimento térmico e isolante sonoro devido a sua baixa condutividade térmica ($60 \text{ cal/m}^2 \text{ h } ^\circ\text{C}$, a $25 ^\circ\text{C}$) e sonora (redução de 60% no ruído); na agricultura é utilizada como aerador de solos e como umidificador devido a sua capacidade de reter água entre as lamelas, bem como disponibilizar importantes substâncias para o crescimento das plantas como fósforo, potássio e amônia que podem ser incorporados ao argilomineral devido à processos de troca catiônica. Outros exemplos incluem a utilização na fabricação de tintas, de embalagens a prova de som e choque, fabricação de pneus e pastilhas de freio, na absorção de óleos, pesticidas e metais tóxicos em matrizes naturais (UGARTE et al., 2008).

No Brasil a extração e produção de VT ocorre principalmente em Goiás e no nordeste do país, sendo que o Brasil detém 11% das reservas mundiais desse mineral e é o sexto produtor mundial. Juntamente com o fato de o produto final possuir um baixo custo a VT torna-se extremamente acessível ao mercado interno. Assim a VT possui grande interesse comercial e acadêmico por poder ser uma fase sorvente barata, de fácil obtenção e com propriedades sortivas capazes de remover diversos contaminantes de matrizes aquosas, especialmente após modificação (UGARTE et al., 2008).

Apesar do desempenho bastante satisfatório de argilominerais modificados com SAA, para a remoção de poluentes na vertente da química ambiental, são escassos os relatos na literatura da aplicação dessa classe de sorventes para micropoluentes orgânicos ou inorgânicos com foco analítico, para diferentes estratégias por SPE. Frois et al. (2012) utilizaram o argilomineral montmorilonita para a separação das espécies de cromo trivalente e hexavalente para posterior quantificação deste em amostras de água utilizando a técnica de ICP OES (Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente). Zarpon et al. (2006) também utilizaram o argilomineral montmorilonita para realizar a extração e concentração de cinco herbicidas triazínicos em matrizes aquosas. Rezende et al. (2013) efetuaram a extração e concentração de quatro herbicidas triazínicos utilizando a montmorilonita modificada com cátions de potássio, cálcio e sódio. Entretanto, não foram encontrados relatos na literatura, visando a utilização da VT dentro do escopo da área de química analítica.

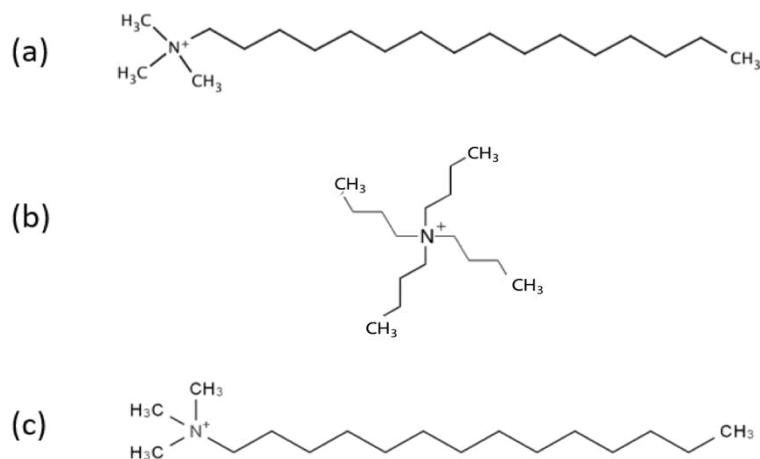
Dessa forma, com base na performance desses materiais modificados, há a hipótese que os mesmos poderiam ser empregados como sorventes e concentradores analíticos. Nesse sentido, trabalhos de modificação da VT com alguns SAA já vêm sendo desenvolvidos no Grupo de Química Ambiental (GQA/UFPR) e resultados bastante positivos vem sendo constatados. Esses estudos iniciais sugerem a possibilidade de utilização da VT modificada como uma fase sortiva, o que permitiria o emprego em técnicas como SPE ou mesmo SPE miniaturizada, visando a quantificação de herbicidas da classe das triazinas. Cabe mencionar que até o momento não há relatos do emprego de VT como uma fase de extração e concentração de triazinas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAS E REAGENTES

Foi utilizada uma amostra de VT cedida pela Eucatex química e mineral LTDA, e três SAA de padrão analítico, o hexadeciltrimetilamônio (HTMA), o tetrabutilamônio (TBA) e o tetradeciltrimetilamônio (TDTMA), na forma de brometos, da marca Sigma Aldrich. As estruturas dos SAA utilizados podem ser observadas na Figura 7.

FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DOS SAIS (A) HTMA, (B) TBA E (C) TDTMA



Fonte: O autor (2018).

Para o desenvolvimento do método cromatográfico e determinação dos tempos de retenção, foram produzidas soluções-padrão de cada um dos compostos de interesse, sendo que todos os analitos foram padrões analíticos de herbicidas triazínicos da marca Sigma-Aldrich, tendo a AM pureza de 98,5%, a ATZ 99,1%, PRO 99,2% e SIM 99,9%. O solvente utilizado foi acetonitrila (ACN) grau HPLC da marca J.T. Baker. Todos os demais reagentes utilizados no presente estudo foram de grau analítico de marcas como Sigma-Aldrich, Merck, Carlo Erba, ou de qualidade similar.

A água utilizada em todos os experimentos foi obtida pelo sistema de osmose reversa (Quimis, modelo Q842-210) seguida da purificação no equipamento da marca Millipore, modelo Simplicity UV, de modo a obter água com resistividade superior a 18 MΩ cm, sendo essa água denominada como água ultrapura. Toda a vidraria empregada foi lavada com detergente neutro a 5% da marca Extran, enxaguada abundantemente com água de torneira,

água ultrapura e seca em estufa. As pesagens foram efetuadas em uma balança analítica da marca Bel ($\pm 0,1$ mg) modelo Umark 250A, ou em balança analítica ($\pm 0,01$ mg) da marca Marte, modelo AL500 para o preparo dos padrões dos herbicidas.

4.2 TRATAMENTO DA VERMICULITA

Para realizar a modificação da VT, foi utilizada uma metodologia semelhante à proposta por Abate e Masini (2005a). A VT foi inicialmente triturada, e utilizando um sistema de peneiras adequadas até obter-se uma distribuição granulométrica entre 200 e 100 mesh (0,074 – 0,149 mm), seca em estufa a 60 °C por 24 h. Uma massa de 10,0 g foi utilizada, sendo adicionado 240 mL de solução aquosa de HTMA (0,10 mol L⁻¹). A solução foi mantida em agitação magnética por 24 h e após esse tempo, o sólido foi separado por centrifugação da parte aquosa por 30 min a 3000 rpm e foi realizada a lavagem desse sólido por três vezes, com cerca de 15 mL de água ultrapura. Todo o processo foi repetido por mais duas vezes. Ao final o sólido foi deixado para secar por uma semana em temperatura ambiente. O mesmo procedimento foi feito para modificar a VT com TBA e TDTMA.

4.3 CARACTERIZAÇÕES

As VT modificadas, bem como a VT *in natura* foram caracterizadas com as seguintes técnicas:

- Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) modelo Veja3 LMU, da marca Tescan, com o auxílio dos softwares Mex da Alicona (para características morfológicas) e AZ Tech (para análise elementar via Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X, EDS), disponível no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR;
- Espectrometria na região do infravermelho por refletância difusa com transformada de Fourier (DRIFT), com o espectrômetro modelo VERTEX 70, da marca Bruker, equipado com acessórios para refletância difusa, disponível no Departamento de Química da UFPR (DQUI-UFPR), tendo sido feitas a partir da média de 32 *scans* por análise e número de onda entre 4000 e 400 cm⁻¹. Para realizar a leitura foi confeccionada pastilha contendo KBr e a amostra (5,0 mg);
- Difratometria de raio-x da marca PaNalytical, modelo X'Pert³ Powder, equipado com acessório para difratometria com amostras pulverizada no modo orientado. Para o tratamento de dados foi utilizado o software High Score Plus. O equipamento está

disponível no setor de Ciências Agrárias, no Departamento de Solos e Engenharia Agrícola – DSEA da UFPR;

- Determinação de área específica pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), com uso do analisador Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction for NOVA instruments version 11.03. disponível no setor de Ciências Agrárias, no DSEA-UFPR
- Determinação do teor de carbono orgânico com base no método titulométrico de Walkley Black de acordo com o proposto pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2017);
- Determinação de carbono elementar utilizando o Analisador Elementar Flash EA1112 da marca Thermo Electron Corporation, disponível no setor de Ciências Agrárias, no DSEA-UFPR;

4.4 DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO

De acordo com o principal propósito do presente estudo, os analitos foram concentrados com base na técnica de SPE, e tiveram suas concentrações determinadas utilizando a técnica de cromatografia a líquido com sistema de detecção por arranjo de diodos (LC–DAD). Foram preparadas soluções estoque de cada um dos padrões em concentração de 1000 mg L⁻¹ em metanol grau HPLC para a AM, ATZ e PRO e de concentração 100 mg L⁻¹ para SIM devido a sua menor solubilidade, todos mantidos em congelador (- 18 °C). A partir desses padrões foram preparadas soluções aquosas individuais em concentração de 1,00 mg L⁻¹, visando identificar os tempos de retenção dos analitos.

Foi preparada uma solução composta intermediária contendo os quatro analitos em concentração igual a 50,0 mg L⁻¹, a qual foi utilizada como base para preparar uma solução em concentração igual a 1,00 mg L⁻¹, para avaliar a separação dos analitos. A escolha da fase móvel bem como das condições iniciais de análise foi adaptada do trabalho de Silva et al. (2014), empregando a proporção de ACN:água (50:50, v/v) e com vazão de 1,0 mL min⁻¹ no modo de eluição isocrática. O sistema cromatográfico da marca Waters, modelo 600 Controller com detector por arranjo de diodos (DAD), modelo Waters 2998, degaseificador da fase móvel (In Line AF), injetor automático para volume de amostra de 10 µL (Waters 717 Plus) e sistema de aquecimento da coluna (Module II) foi empregado para realizar as análises, fazendo uso do software Empower2 para a aquisição dos dados. Para as separações, foi utilizada uma coluna cromatográfica com fase octadecilsilano (C18) da marca ACE com

dimensões de 4,6 x 100 mm e diâmetro de partícula de 5 μm . Para a detecção e quantificação dos analitos foi utilizado sistema de detecção por arranjo de diodos no comprimento de onda de 220 nm. Para definição das condições de separação cromatográfica, foram avaliadas diferentes composições de solventes (ACN:água) nos modos de eluição isocrática ou por gradiente de concentração.

4.5 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE SORÇÃO EM BATELADA

Para avaliar o potencial sortivo do material, foram realizados experimentos de sorção em batelada, sendo 5,0 mg de cada fase sorvente VT, VT-TDTMA e VT-HTMA, transferidos para diferentes tubos de ensaio. Em seguida foram adicionados 5,0 mL de uma solução composta pelos quatro analitos em concentração de 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ cada um. Este sistema foi submetido a agitação orbital, 150 rpm a 25 $^{\circ}\text{C}$, por uma hora. Após isso o sistema foi deixado em repouso, por aproximadamente 5 min e a parte sobrenadante foi filtrada utilizando-se de um filtro de seringa de PTFE, com tamanho de poro 0,45 μm para posteriormente realizar-se a separação e quantificação dos analitos por LC-DAD.

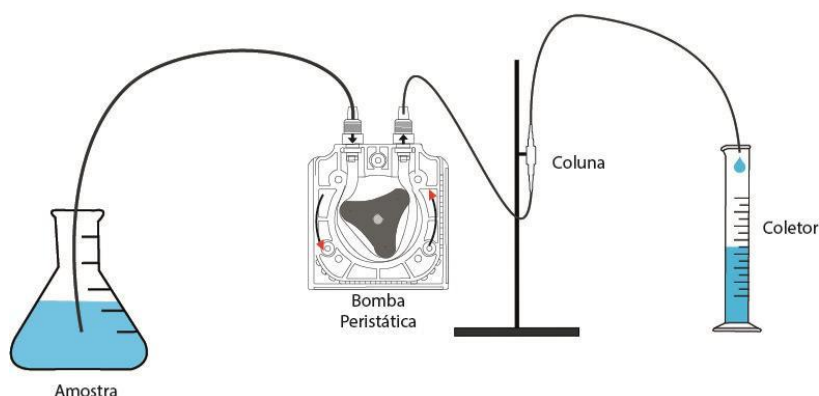
Para avaliar condições ideais de pH e força iônica, também foram realizados experimentos de sorção em batelada. Para o primeiro caso, 5,0 mL de solução contendo os quatro analitos em concentração de 250 $\mu\text{g L}^{-1}$, teve seu pH ajustado para diferentes valores (4,0 6,0 8,0 e 10,0), que foram adicionados a 5,0 mg de fase sorvente, e submetidos a agitação orbital de 150 rpm a 25 $^{\circ}\text{C}$, por 60 min. O sobrenadante foi filtrado utilizando-se de um filtro descartável de membrana PTFE, com tamanho de poro 0,45 μm , acoplado a uma seringa hipodérmica e posteriormente foi realizada a quantificação dos analitos por LC-DAD.

Para a avaliação da influência da força iônica no processo de sorção, foi utilizado um procedimento similar ao estudo do pH; entretanto para causar a mudança nos valores de força iônica foram utilizadas soluções com concentração de 5,0, 10,0, 15,0 e 20,0% (m/v) de NaCl, além de uma solução na ausência de NaCl. Essas soluções continham os quatro analitos em concentração também de 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ e o pH da solução foi de aproximadamente 5,0.

4.6 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE SORÇÃO EM COLUNA

Com o intuito de avaliar a possibilidade de emprego das fases sorvente em sistemas dinâmicos, foram realizados experimentos de sorção em coluna por fluxo ascendente, utilizando bomba peristáltica conforme esquema abaixo.

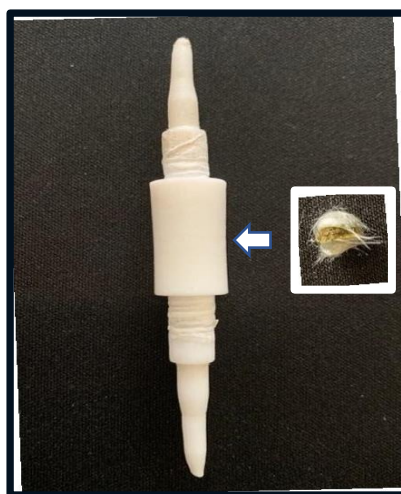
FIGURA 8 - ESQUEMA REPRESENTATIVO PARA AVALIAR A SORÇÃO EM COLUNA



FONTE: O autor (2019)

Para tal, 20,0 mg de cada fase sorvente foi acondicionada entre duas camadas de lã de vidro (Figura 9), dentro de uma coluna de Teflon® com diâmetro interno de 0,50 cm e 2,0 cm de comprimento, como mostrado na Figura 9. Utilizando-se de uma bomba peristáltica da marca Ismatec 78016-30 foram percolados pela coluna 25,0 mL de solução composta, contendo os quatro analitos, em concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ cada um, empregando fluxo ascendente. Foram avaliadas as vazões de 1,0, 2,0, 3,0 e $5,0 \text{ mL min}^{-1}$.

FIGURA 9 - FASE SORVENTE (20,0 MG) ENTRE CAMADAS DE LÃ DE VIDRO A SER DISPOSTA DENTRO DE COLUNA DE TEFLON



FONTE: O autor (2019).

4.7 AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE DESSORÇÃO EM COLUNA

Após a sorção descrita no subitem 4.6 realizou-se a etapa de dessorção percolando solvente através da coluna de modo ascendente utilizando bomba de vácuo. Foram avaliados o desempenho de dessorção utilizando os solventes acetona (ACE), ACN e metanol (MeOH). O solvente escolhido foi percolado com vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. Em seguida o eluato foi recolhido em frasco adequado e filtrado em filtro de seringa de PTFE, com tamanho de poro $0,45 \text{ }\mu\text{m}$, e levado à um concentrador de amostra, marca Christ, modelo RVC 2-18CD Plus a $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$, de forma que todo o solvente fosse evaporado. Após essa etapa a amostra foi reconstituída com $500 \text{ }\mu\text{L}$ de fase móvel e submetida à separação cromatográfica com LC-DAD para a quantificação.

4.8 AVALIAÇÃO E TRATAMENTO DE DADOS

Após a otimização das condições de sorção e dessorção foram preparadas curvas analíticas para cada um dos analitos e para cada fase sorvente. Foram utilizados quatro pontos para a confecção da curva analítica, onde a linearidade era mantida, assim foram percolados 25,0 mL de solução aquosa em concentração de $25 \mu\text{g L}^{-1}$, $50 \mu\text{g L}^{-1}$, $100 \mu\text{g L}^{-1}$ e $175 \mu\text{g L}^{-1}$ contendo a mistura dos padrões triazínicos para sorção em pH 5,5. A vazão utilizada foi de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. Para a dessorção foram percolados 1,50 mL de MeOH. Para ambas as fases sorventes a massa utilizada foi de 20,0 mg. Em seguida, a amostra foi filtrada em filtro PTFE com abertura de poro $0,45 \mu\text{m}$, e posteriormente submetido a separação e quantificação por LC-DAD em eluição isocrática com fase móvel: $\text{H}_2\text{O}:\text{ACN}$ (50:50 v v⁻¹) e vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ em coluna de fase reversa C18 de dimensões 4,6 x 100 mm e diâmetro de partícula de $5 \mu\text{m}$, comprimento de onda: 220 nm e volume de injeção de $10 \mu\text{L}$. Para todos os pontos da curva foram realizadas triplicatas.

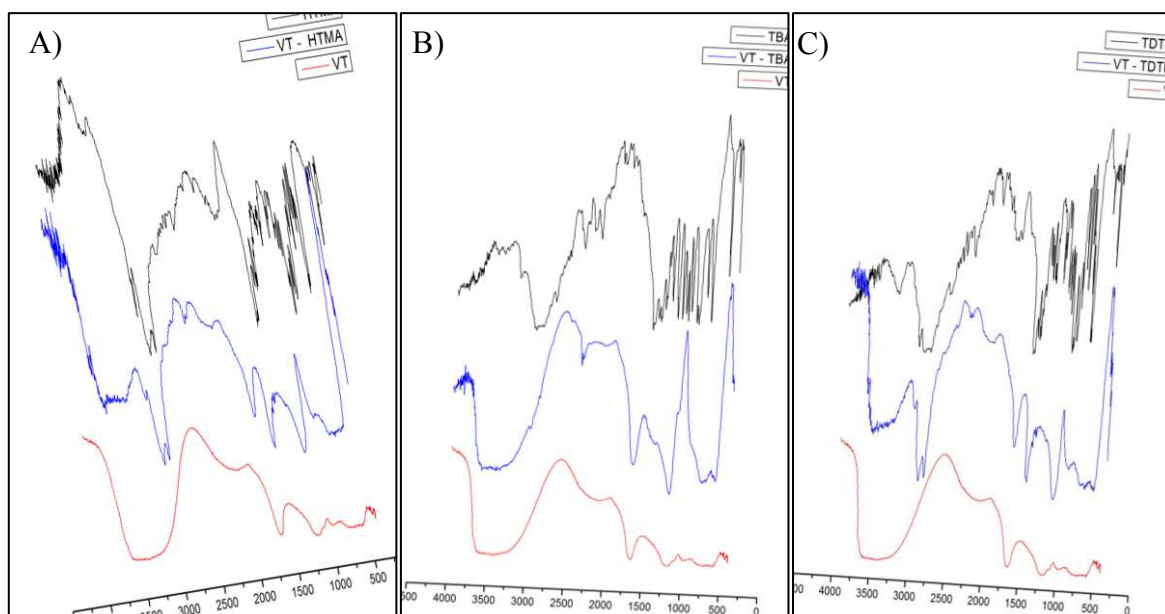
Foram avaliados os principais parâmetros de mérito como LOD e LOQ, onde foi utilizado o método baseado em parâmetros da curva analítica como proposto por Ribani et al, 2004., sendo $\text{LOD} = 3.s/S$ e $\text{LOQ} = 10.s/S$, onde “s” corresponde à estimativa de desvio-padrão do coeficiente linear e S ao coeficiente angular de cada curva analítica. Demais parâmetros de mérito como R^2 e RSD foram calculados no próprio software utilizado para plotar as curvas analíticas (Origin®). Ao final também foram calculados os fatores de enriquecimento, após o processo de sorção e dessorção a amostra que inicialmente tinha 1,5 mL foi submetida a processo de concentração em concentrador marca Christ, modelo RVC 2-18CD Plus, a amostra foi mantida a 60°C sob fluxo de N_2 durante 30 minutos, a fim de garantir secagem completa. Para a realizar a separação e quantificação em LC-DAD, a amostra foi ressolubilizada em $250 \mu\text{L}$ de água ultrapura misturada com $250 \mu\text{L}$ de fase móvel ($\text{ACN}:\text{H}_2\text{O}$ 50:50 v/v), a concentração da amostra foi determinada e foi calculado o fator de enriquecimento comparando com a concentração inicial da solução.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÕES DAS FASES SORVENTES POR DIFERENTES TÉCNICAS

A avaliação por espectrometria na região do infravermelho realizada por DRIFT foi utilizada para averiguar a modificação dos argilominerais com os SAA. Na Figura 10 é mostrada a comparação entre os espectros obtidos para a VT *in natura*, as VT modificadas (representadas por VT-HTMA, VT-TBA VT-TDTMA) e os sais de HTMA, TBA e TDTMA.

FIGURA 9 - ESPECTROS COMPARATIVOS OBTIDOS POR ESPECTROMETRIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR REFLECTÂNCIA DIFUSA (DRIFT) PARA (A) VT, VT-HTMA E HTMA, (B) VT, VT-TBA E TBA e (C) VT, VT-TDTMA E TDTMA



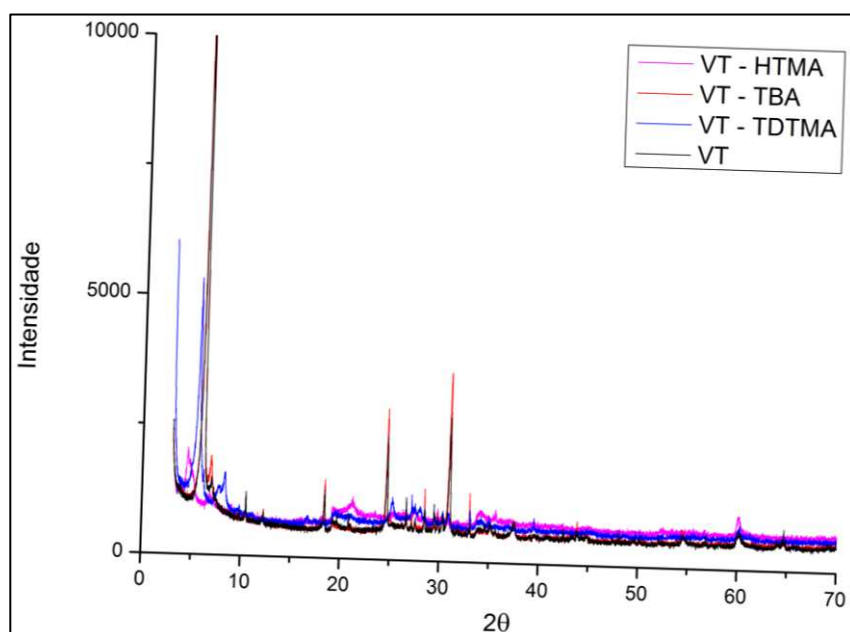
FONTE: O autor (2018).

Parte das bandas identificadas no FTIR são originárias de água presente nos argilominerais como a banda em 1650 cm^{-1} , e a banda referente à estiramentos OH em 3412 cm^{-1} . Bandas relacionadas à estrutura da VT, um silicato hidratado, estão presentes nos espectros da VT *in natura* e das VT modificadas em números de onda de 995 cm^{-1} , referente a estiramentos Si – O e em 450 cm^{-1} devido a dobramentos do grupo Si – O, além de bandas referentes à vibrações de deformação Al-OH em 916 cm^{-1} e também de Si-O-Al em 796 cm^{-1} e 524 cm^{-1} , os quais indicam a presença de cátions como o Al, no espaço interlamelar da VT (SANTOS et al. 2002).

Bandas presentes nas regiões de 2750-3000 cm^{-1} são referentes à estiramentos -CH de carbonos com hibridização sp^3 (PAVIA et al., 2010) e as bandas presentes em 1460 cm^{-1} são referentes à estiramentos e dobramentos de grupos -CH₂- (MADEJOVÁ et al., 2016), bandas presentes entre 3000-3100 cm^{-1} são referentes à estiramentos -C-N- de grupamentos amônio (FERRARO e KRISHNAN, 1990), portanto, a presença nos espectros referentes aos SAA está de acordo com o esperado. Entretanto, para as VT modificadas há presença apenas em VT-HTMA e VT-TDTMA, indicando, portanto, que a VT que foi tratada com o sal TBA (VT-TBA) não sofreu modificação da sua estrutura.

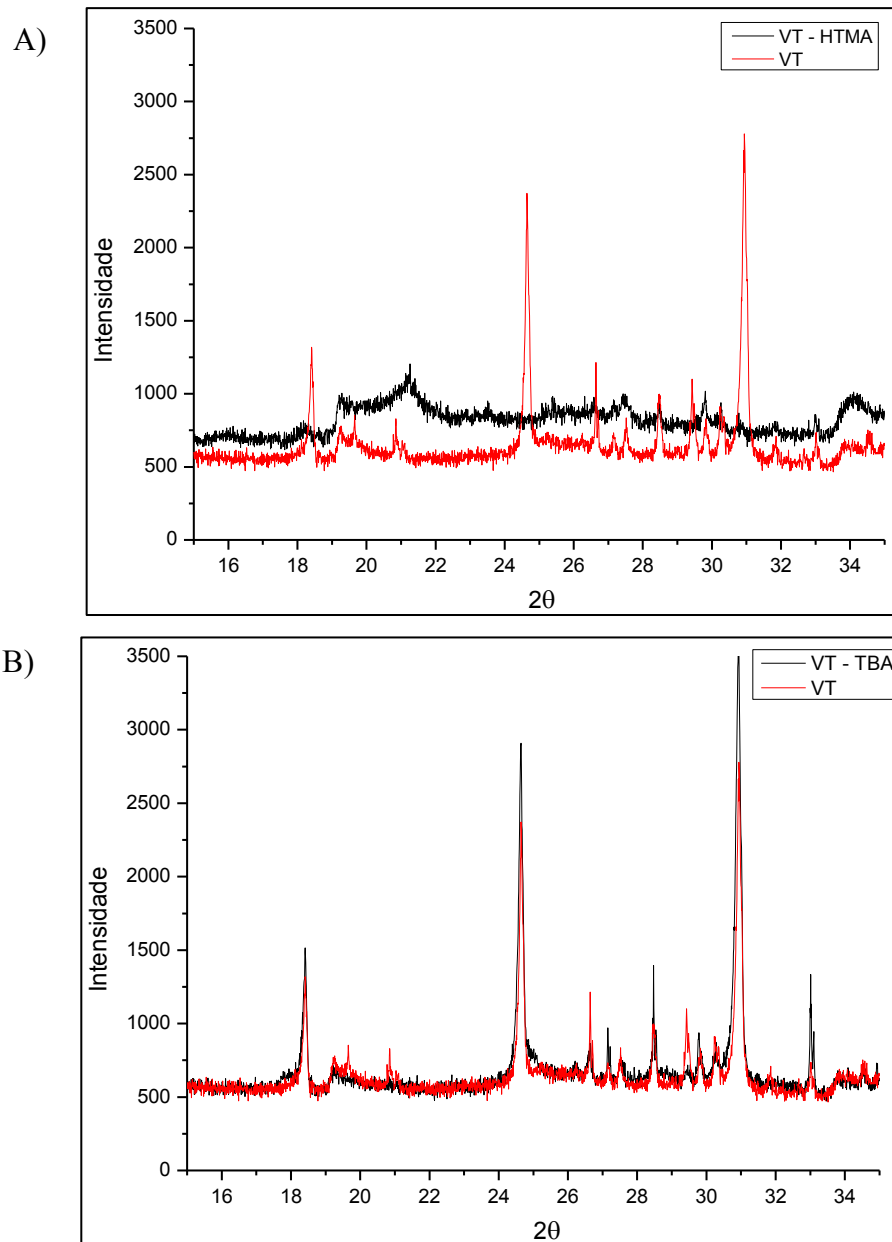
A técnica de difração de raio-x também foi empregada para confirmar a modificação da VT pelos SAA, os difratogramas comparativos entre a VT- *in natura* e as VT modificadas obtidos são mostrados nas Figuras 11 e 12.

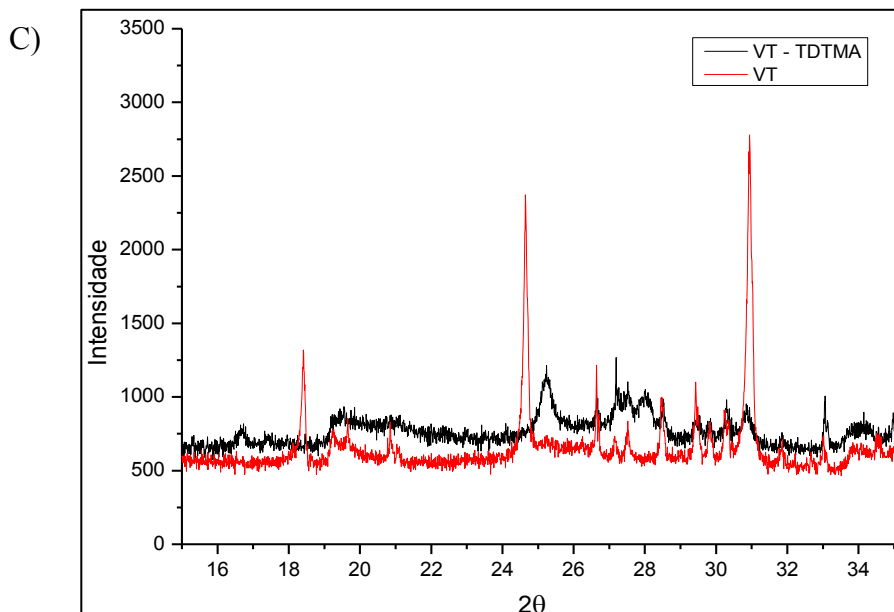
FIGURA 10 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA A VT E PARA VT MODIFICADAS



FONTE: O autor (2018).

FIGURA 11 - DETALHE DE ÁREA DE MAIOR INTERESSE ENTRE OS DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA A (A) VT *IN NATURA* E PARA VT-HTMA, (B) VT *IN NATURA* E PARA VT-TBA, (C) VT *IN NATURA* E PARA VT-TDTMA





FONTE: O autor (2018).

Picos de baixa intensidade estão presentes em $2\theta = 7,00$ e $2\theta = 9,00$, os quais são referentes à presença de água de hidratação entre as lamelas dos argilominerais e a regiões sem a presença de água, respectivamente (DING et al., 2018). Diversos picos desapareceram ou foram deslocados para outros valores de 2θ , indicando uma perda de cristalinidade no argilomineral, já muitos dos espaços da VT anteriormente vazios, foram preenchidos por SAA, estes podem ser observados para VT-HTMA e VT-TDTMA, nas Figuras 13A e 13C. Entretanto o mesmo não foi observado para VT-TBA (Figura 13B) que na maior parte do espectro apenas apresentou pequenas mudanças nas intensidades dos picos.

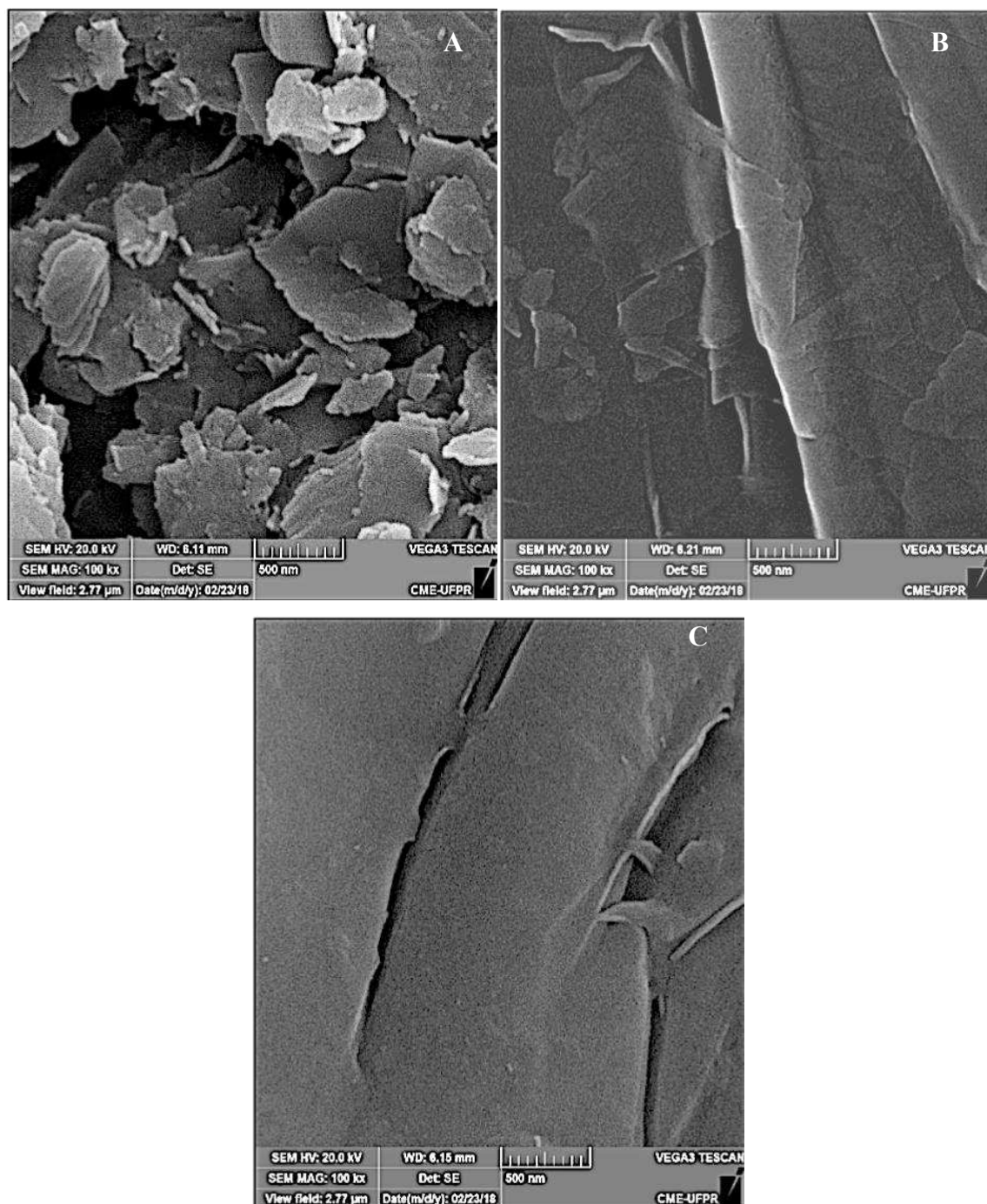
A principal evidência da mudança estrutural no mineral é o aumento da distância interlamelar que pode ser calculada utilizando a Lei de Bragg: $n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$, onde as observações são de primeira ordem, portanto $n = 1$, o comprimento de ondas raio-X empregado foi de $\lambda = 1,5418 \times 10^{-10}$ m, o ângulo θ é referente a medida de cada um dos ângulos de incidência nas amostras, e por d que é o espaçamento entre as camadas do sólido. Para o pico de alta intensidade referente ao plano 001, a VT *in natura* apresentou $2\theta = 6,12^\circ$, VT-HTMA $2\theta = 4,55^\circ$, VT-TBA $2\theta = 6,12^\circ$ e VT-TDTMA $2\theta = 5,58^\circ$, aplicando na Lei de Bragg foram obtidos os seguintes valores de distância interlamelar: para VT de 1,44 nm, para VT-HTMA de 1,94 nm, para VT-TBA de 1,44 nm e para VT-TDTMA de 1,58 nm. Dessa forma, tanto os argilominerais modificados por HTMA e TDTMA apresentaram um significativo aumento da distância interlamelar referente à entrada dos SAA entre as lamelas da VT, o que é relatado em trabalhos como de Abate e Masini (2005a) na qual a modificação

de argilomineral também resultou em um aumento da distância interlamelar, confirmando, portanto a modificação da vermiculita. Entretanto para a VT-TBA não houve aumento da distância interlamelar e juntamente com os resultados obtidos por DRIFT para o mesmo sal, pode-se inferir que não ocorreu a modificação da vermiculita pelo sal de TBA. Apesar de no trabalho de Boufatit et al. (2007) ser relatada a possibilidade de modificação de argilomineral tipo 2:1, no caso desses autores o argilomineral utilizado foi a montmorilonita modificada com o sal de TBA, e não foi observado o mesmo comportamento na modificação da VT no presente trabalho. Acredita-se que pela formação estrutural das moléculas dos SAA, que pode ser observada na Figura 7, o nitrogênio carregado positivamente que permite a troca iônica com os íons presentes no espaço interlamelar da VT *in natura*, está pouco acessível devido as quatro cadeias carbônicas ligadas ao átomo de nitrogênio. Além disso, o TBA apresenta a própria molécula em si que é mais volumosa que a dos demais SAA, e, portanto, com maior impedimento estérico para a entrada no espaço interlamelar da VT, e esse impedimento não foi superado pelas condições relativamente brandas utilizadas para realizar a modificação.

Assim, de acordo com as caracterizações efetuadas, decidiu-se prosseguir com as demais caracterizações, bem como os estudos de sorção, apenas para a VT, a VT-HTMA e VT-TDTMA.

Como observado por Liu et al. (2017) um argilomineral como a VT após ser modificado com SAA deve apresentar mudanças estruturais, como superfície significativamente mais regular, por exemplo; essas mudanças podem ser observadas com o auxílio de microscopia eletrônica de varredura (SEM). As imagens obtidas por SEM são mostradas na Figura 13. Uma das principais características observadas, após a incorporação dos SAA na VT, foi constatada na superfície do argilomineral. Comparativamente, a estrutura da VT *in natura* (Figura 13A), apresentou uma superfície significativamente menos regular. Isso inclui a presença de inúmeros fragmentos do material dispostos na superfície, além de bordas mais pontiagudas e irregulares, em comparação com as Figuras 13B e 13C, as quais são imagens obtidas para VT modificadas com HTMA e TDTMA, respectivamente. Nestas imagens podem ser observados poucos fragmentos do argilomineral, e estes se encontram aderidos à superfície, além de possuírem bordas uniformes e regulares. Isso ocorreu, provavelmente devido à presença das moléculas dos SAA que preencheram os espaços interlamelares do material bem como aderiram à superfície, tornando-o mais homogêneo, além de unir os fragmentos. Isso também é evidenciado nas bordas que ao estarem aderidas aos SAA tornam-se menos pontiagudas (LIU et al., 2017).

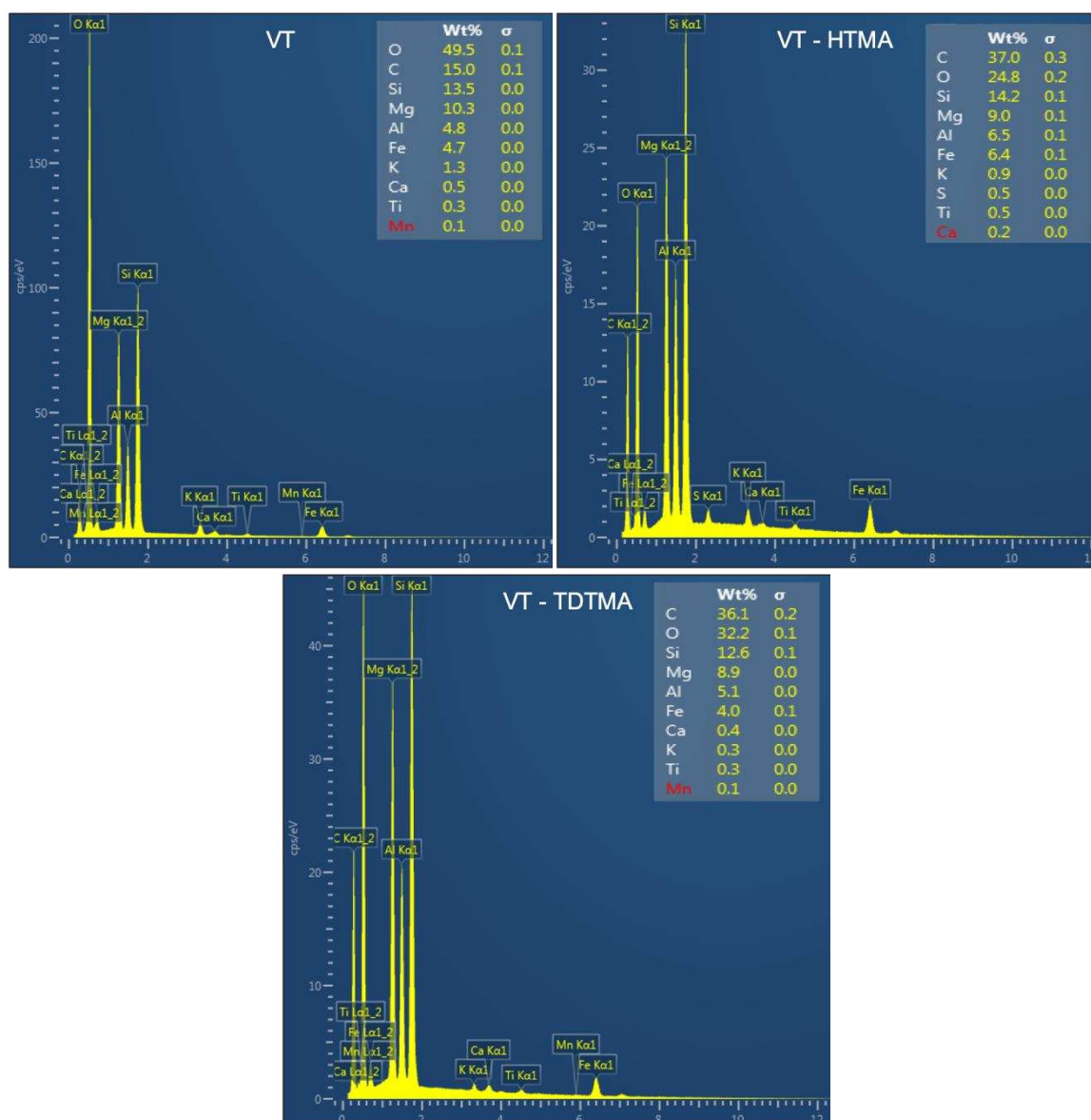
FIGURA 12 - IMAGENS OBTIDAS POR SEM, UTILIZANDO AUMENTO DE 100.000 VEZES, MOSTRANDO A SUPERFÍCIE MAIS IRREGULAR DA VT(A) QUANDO COMPARADA À VT-HTMA (B) E À VT-TDTMA (C)



FONTE: O autor (2018).

Outra avaliação realizada para a caracterização da VT foi a análise elementar por EDS. Os resultados obtidos para os principais elementos são mostrados na Figura 14.

FIGURA 13 - ESPECTROS OBTIDOS MOSTRANDO OS PRINCIPAIS ELEMENTOS PRESENTES NA VT E NAS VT MODIFICADAS OBTIDAS POR EDS

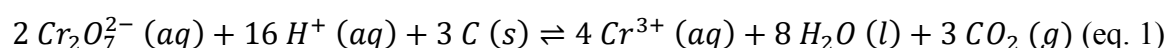


FONTE: O autor (2018).

Os teores elevados de silício (Si), de oxigênio (O) e de magnésio (Mg) são decorrentes da VT ser formada por silicatos hidratados de magnésio (BERTHONNEAU et al., 2017). Também foram identificados elementos como alumínio, ferro e outros, contudo, optou-se por mostrar apenas os quatro elementos mais abundantes na amostra. Porém na sua estrutura natural não há presença de carbono. A presença desse elemento deve-se a modificação e, portanto, a presença dos SAA, na superfície e/ou no interior das lamelas, bem como do próprio adesivo utilizado na fixação da amostra no porta amostra, que por se tratar de um polímero orgânico contém carbono, o que explica o teor de carbono observado para a

VT. Essa limitação não permite, portanto, utilizar a determinação do teor de carbono pela técnica de EDS de forma absoluta, porém pode-se utilizá-la de forma comparativa. Apesar da análise por EDS ser de caráter apenas semi-quantitativo, tanto a VT-HTMA quanto a VT-TDTMA apresentaram teor de carbono maior do que a VT, o que está de acordo com a presença de HTMA e TDTMA em cada um dos argilominerais, respectivamente. Portanto, essa análise sugere a confirmação da estrutura da VT, e da modificação dela pelos sais HTMA e TDTMA nas amostras. Outro aspecto indicativo foi uma leve diminuição dos percentuais de Si, Mg e O nas amostras de VT modificadas frente à VT *in natura*, devido ao aumento no percentual de carbono.

Uma forma de determinar o teor de carbono em amostras de solos é pelo emprego do método titulométrico de Walkley-Black (EMBRAPA, 1997), que é baseado na reação de oxidação do C de origem orgânica pelo $K_2Cr_2O_7$. O protocolo analítico empregado foi adaptado para a determinação do teor de C nas amostras de argilominerais, sendo a reação de oxidação do C mostrada conforme equação 1:



Também foram determinados os teores de carbono orgânico utilizando análise elementar, onde as amostras foram submetidas à combustão em uma atmosfera de oxigênio puro, e os gases resultantes dessa combustão são quantificados em um detector TCD (detector de condutividade térmica), fornecendo excelente exatidão e determinados com menores erros associados. Na Tabela 3, são mostrados os teores de carbono determinados para VT, VT-HTMA e VT-TDTMA, para ambos os métodos de quantificação.

TABELA 3 - TEORES DE CARBONO NAS AMOSTRAS DE VT, VT-HTMA E VT-TDTMA DETERMINADOS POR TITULOMETRIA E POR ANÁLISE ELEMENTAR

Amostra	C (%) Titulometria	C (%) Análise Elementar
VT	2 ± 2	$0,04 \pm 0,02$
VT-HTMA	$24,7 \pm 0,5$	$23,0 \pm 0,2$
VT-TDTMA	$20,0 \pm 0,6$	$19,4 \pm 0,1$

FONTE: O autor (2019).

Foi evidenciando um significativo aumento do teor de carbono para as VT modificadas. Apesar disso, no caso da determinação realizada pelo método Walkley- Black, o elevado teor observado para a VT, sugere a existência de algum tipo de erro sistemático

na determinação, ou decorrente da presença de espécies de características redutoras que poderiam ter consumido o dicromato de potássio; contudo, esse aspecto não foi investigado. Os resultados obtidos para a determinação por análise elementar mostram um pequeno teor de carbono para a VT, o que, contudo, para é coerente com a técnica. Os teores de carbono foram relativamente elevados para as vermiculitas modificadas (VTM) indicando novamente a modificação e a presença dos SAA.

Outra característica que foi avaliada foi a área superficial pelo método de BET, conforme resultados apresentados na Tabela 4.

TABELA 4 - VALORES DE ÁREA SUPERFICIAL OBTIDOS PARA CADA FASE SORVENTE

Argilomineral	Área Superficial (m ² g ⁻¹)
VT	13,1
VT-HTMA	0,03
VT-TDTMA	0,04

Fonte: O autor (2018).

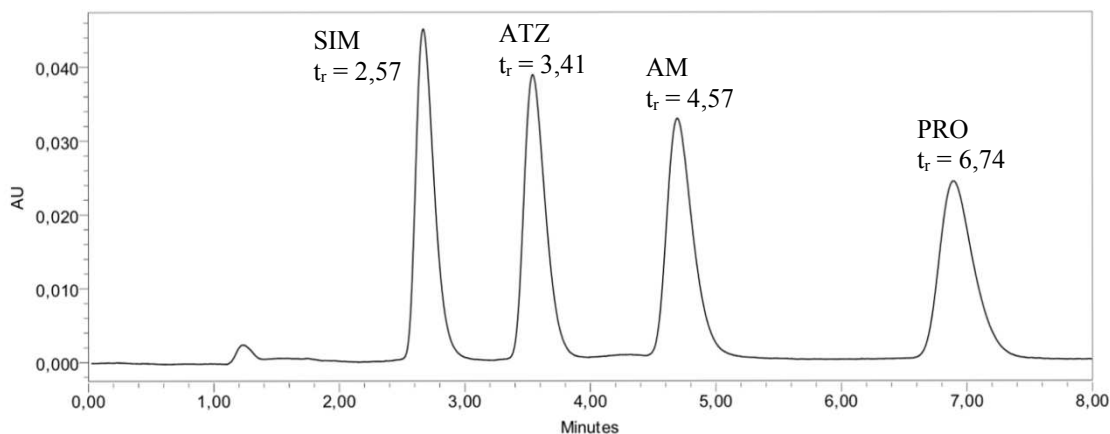
Os argilominerais modificados apresentaram uma grande diminuição da área superficial, com base no método BET, especialmente para VT-HTMA, o que pode estar relacionado ao maior volume da molécula em comparação com a VT-TDTMA, ocasionando um preenchimento mais efetivo dos espaços interlamelares da VT pelos SAA. Esses resultados são coerentes com aqueles obtidos utilizando a técnica de SEM, onde foi constatado visualmente a uniformização da superfície para as VTM, corroborando com a diminuição da área superficial. De acordo com os resultados observados nas diferentes etapas de caracterização, pode-se inferir que a modificação proposta da VT com os sais HTMA e TDTMA foi bem-sucedida, e de acordo com o que foi relatado na literatura (ABATE e MASINI, 2005b).

5.2 ESTUDO DAS CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

Visando determinar as melhores condições de separação dos analitos, diversos experimentos foram conduzidos, tanto em modo de eluição isocrático quando em modo de eluição por gradiente de concentração. As condições iniciais de análise foram ACN:H₂O em proporção 35:65 (v/v) no modo isocrático, entretanto ao final chegou-se à condição ótima

de ACN:H₂O em proporção 50:50 (v/v) também no modo de eluição isocrático, sendo na Figura 15 apresentado um cromatograma como exemplo.

FIGURA 14 - CROMATOGRAMA REFERENTE À SEPARAÇÃO DOS ANALITOS SIM, ATZ, AM E PRO



FONTE: O autor (2018).

CONDIÇÕES: Concentração da solução $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ contendo a mistura dos padrões triazínicos em LC-DAD obtido por eluição isocrática com fase móvel: H₂O:ACN (50:50 v v⁻¹) e vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ em coluna de fase reversa C18 de dimensões 4,6 x 100 mm e diâmetro de partícula de $5 \mu\text{m}$; Comprimento de onda: 220 nm; Volume de injeção: $10 \mu\text{L}$.

A ordem de eluição dos analitos em termos de tempos de retenção seguiu a sequência SIM, ATZ, AM e PRO, o que seria esperado com base nos valores de $\log K_{ow}$ das espécies, de 2,18, 2,61, 2,98 e 3,51, respectivamente (Tabela 2). Valores maiores de $\log K_{ow}$ indicam que o analito em questão possui maior caráter hidrofóbico. Assim, considerando a coluna C18, a qual é formada por sílica ultra inerte ligada ao grupo funcional C18, e, portanto, possui caráter mais apolar, os tempos de retenção foram coerentes. Compostos com maior $\log K_{ow}$ tenderiam a permanecer mais tempo retidos dentro da coluna devido a afinidade com a fase C18, o que explica a ordem nos tempos de retenção observados e foram coerentes com a literatura (SILVA et al., 2014).

Em seguida construiu-se a curva analítica para cada um dos analitos, para AM, ATZ e SIM a partir das seguintes concentrações: $25 \mu\text{g L}^{-1}$, $50 \mu\text{g L}^{-1}$, $75 \mu\text{g L}^{-1}$, $100 \mu\text{g L}^{-1}$, $175 \mu\text{g L}^{-1}$, $250 \mu\text{g L}^{-1}$ e $500 \mu\text{g L}^{-1}$, apenas para a PRO não foi possível integrar o pico em $25 \mu\text{g L}^{-1}$, assim a curva para a PRO iniciou a partir da concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$.

Com base nas concentrações e áreas de pico (A_p) foram obtidas as equações das curvas analíticas e os valores de R^2 sendo que c denota a concentração de cada um dos analitos. Os valores são mostrados na Tabela 5.

Para calcular os parâmetros de mérito como LOD e LOQ foi utilizado o método baseado em parâmetros da curva analítica como proposto por Ribani et. al, 2004., onde $LOD = 3.s/S$ e $LOQ = 10.s/S$, onde “s” corresponde à estimativa de desvio-padrão do coeficiente linear e S ao coeficiente angular de cada curva analítica. Os parâmetros calculados são mostrados na Tabela 5.

TABELA 5 - VALORES CALCULADOS ($\mu\text{g L}^{-1}$) DE LOQ E LOD PARA CADA ANALITO.

COMPOSTO	A_p	R^2	t_r	RSD (%)	LOD	LOQ
SIM	$A_p = -413,191 + 72,164c$	0,9998	2,57	14,4 (25)	19,6	59,4
ATZ	$A_p = -700,376 + 83,623c$	0,9989	3,41	13,9 (25)	6,4	19,4
AM	$A_p = -992,733 + 69,608c$	0,9912	4,57	15,0 (25)	3,8	11,7
PRO	$A_p = -574,988 + 70,405c$	0,9975	6,74	17,1 (50)	22,9	69,3

*(25) Calculado no ponto da curva correspondente a $25 \mu\text{g L}^{-1}$. (50) Calculado no ponto da curva correspondente a $50 \mu\text{g L}^{-1}$. $N = 3$.

FONTE: O autor (2019).

Os valores de R^2 indicaram uma boa correlação entre os pontos e assim os parâmetros das curvas foram utilizados para o cálculo dos principais parâmetros de mérito. Os valores obtidos para RSD foram aceitáveis, atingindo um máximo de 17,1 para a PRO.

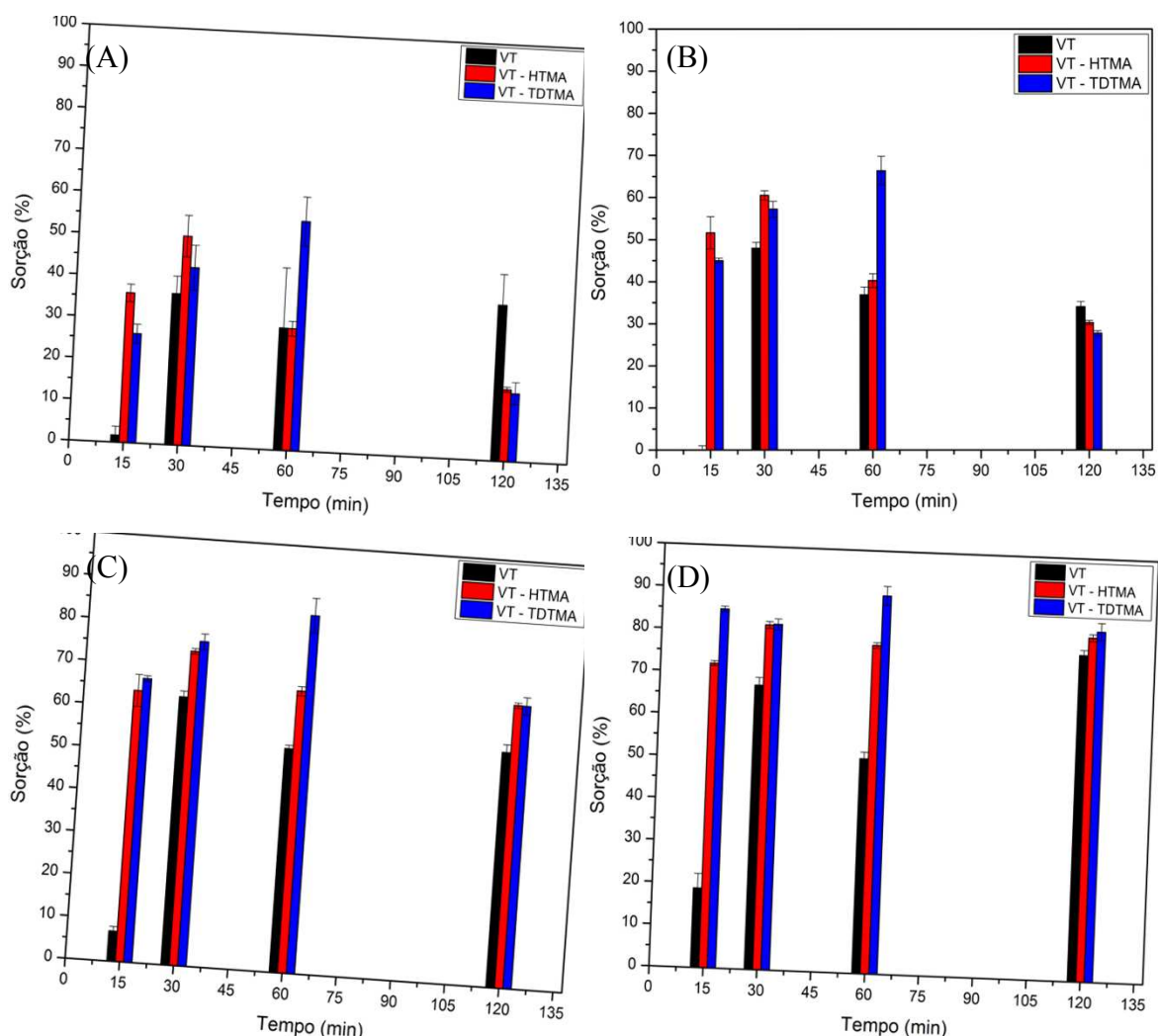
Apesar de para a PRO e SIM o valor de LOQ ser maior do que o primeiro ponto da curva, as áreas puderam ser integradas na construção da mesma. Os valores encontrados foram comparáveis àqueles reportados na literatura para determinações utilizando LC–DAD, como no trabalho de Bohone (2017) no qual foi obtido LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) de 18,0 para AM, de 1,8 para ATZ, de 52,0 para SIM. Por outro lado, esses valores foram relativamente superiores àqueles determinados por Silva et al. (2014) que obtiveram em seu trabalho valores de LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) para a AM de 3,7, para ATZ 9,0, PRO 10,6 e SIM 5,8.

5.3 ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE SORÇÃO EM BATELADA

Em seguida foram realizados experimentos em batelada, conforme descrito previamente, para avaliar o tempo de contato para atingir o equilíbrio aparente de sorção

entre os argilominerais e os compostos de interesse. Os resultados foram obtidos em triplicata e são mostrados nas Figuras 16A, 16B, 16C e 16D, onde a área máxima corresponde a área de pico esperada caso os argilominerais não sorvessem os analitos.

FIGURA 15 - SORÇÃO EM DIFERENTES TEMPOS DE CONTATO DO COMPOSTO
(A) SIM, (B) ATZ, (C) AM E (D) PRO



FONTE: O autor (2018).

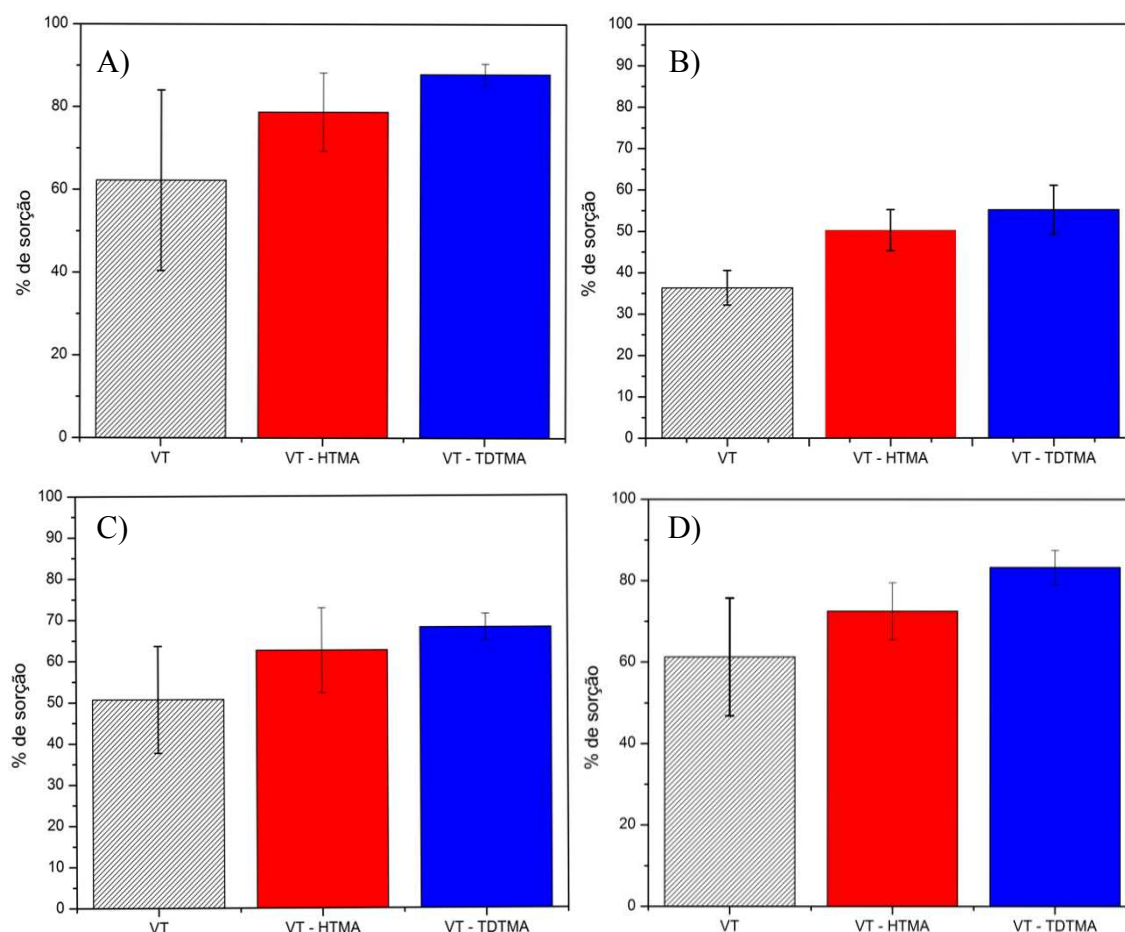
CONDIÇÕES: Concentração da solução de $250 \mu\text{g L}^{-1}$ contendo a mistura dos padrões triazínicos;
Volume de solução: 5,00 mL; massa de fase sorvente: 5,0 mg; pH 5,5; $N = 3$.

Foram avaliados os tempos de contato de 15, 30, 60 e 120 min, entre cada um dos analitos e cada um dos argilominerais. Ao contrário do que seria esperado, maiores tempos de contato não resultaram necessariamente em maiores percentuais de sorção. Deve-se ter em mente que os processos de sorção e de dessorção ocorrem simultaneamente. Assim,

inicialmente como as “caudas” apolares dos SAA bem como os espaços interlamelares dos argilominerais não estão ligados a nenhum analito, ocorre predominantemente a sorção das espécies de interesse; entretanto após algum tempo, que varia de analito para analito, bem como de fase sorvente para fase sorvente, a própria agitação e contato com meio aquoso pode dessorver parte desses compostos de interesse; portanto, ocorre o aumento dos processos dessortivos, até que se estabeleça um equilíbrio entre os processos de sorção e de dessorção.

Os melhores tempos de contato foram de 30 min para a VT e para a VT-HTMA e de 60 min para a VT-TDTMA. Além disso, para os quatro analitos os melhores resultados de sorção foram observados para as VT modificadas, o que era esperado, já que a intercalação com os SAA permite maior interação entre o argilomineral e os compostos de interesse. Isso deve-se a característica apolar da cadeia orgânica do SAA e ao caráter medianamente apolar dos analitos ($\log K_{ow}$ de 2,18 a 3,51, Tabela 2). A porcentagem de analito sorvido para o melhor tempo de contato, para cada uma das fases é mostrado na Figura 17.

FIGURA 16 - REPRESENTAÇÃO REFERENTE A PORCENTAGEM DE ANALITO SORVIDO POR CADA FASE SORVENTE SENDO (A) SIM, (B) ATZ, (C) AM e (D) PRO



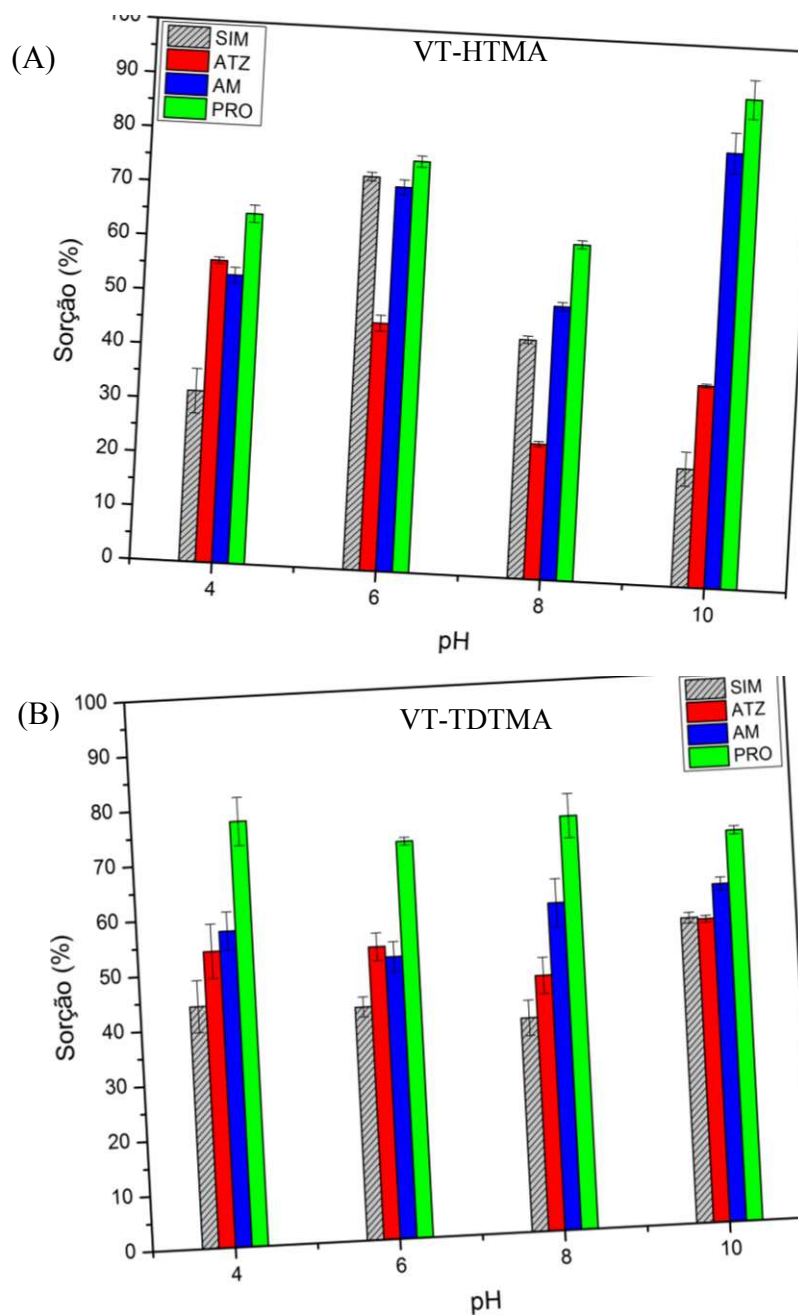
FONTE: O autor (2019).

CONDIÇÕES: Concentração da solução de $250 \mu\text{g L}^{-1}$ contendo a mistura dos padrões triazínicos; Volume de solução: 5,00 mL; massa de fase sorvente: 5,0 mg; tempo de contato: 30 min. pH 5,5; $N = 3$.

Os valores em termos de percentual de sorção foram mais elevados para a VT, porém, considerando-se as barras de desvio a VT também apresentou valores significativos de sorção. Nesse caso pode-se considerar que se os analitos estudados fossem mais hidrofóbicos, o processo de sorção tenderia a ser significativamente maior para as VT. Entretanto o objetivo desse estudo visa a avaliação dos materiais modificados na sorção das triazinas, portanto, para as avaliações seguintes, foi decidido utilizar apenas as VT modificadas.

Em seguida foi efetuado um estudo para avaliar a influência do pH. Foram realizados estudos de sorção em quatro valores de pH distintos: 4,0 6,0 8,0 e 10,0. Os resultados para VT-HTMA e VT-TDTMA são mostrados nas Figuras 18A e 18B, respectivamente.

FIGURA 17 - SORÇÃO DAS TRIAZINAS EM DIFERENTES VALORES DE pH.



FONTE: O autor (2018)

CONDIÇÕES: Concentração da solução de $250 \mu\text{g L}^{-1}$ contendo a mistura dos padrões triazínicos; Volume de solução: 5,00 mL; massa de fase sorvente: 5,0 mg; Tempo de contato: 30 min (VT-HTMA) e 60 min (VT-TDTMA); $N = 3$.

Observando os gráficos para ambas as fases sorventes, é indicativo que não houve diferença significativa na sorção dos analitos nos valores de pH investigados. O pK_a da AM

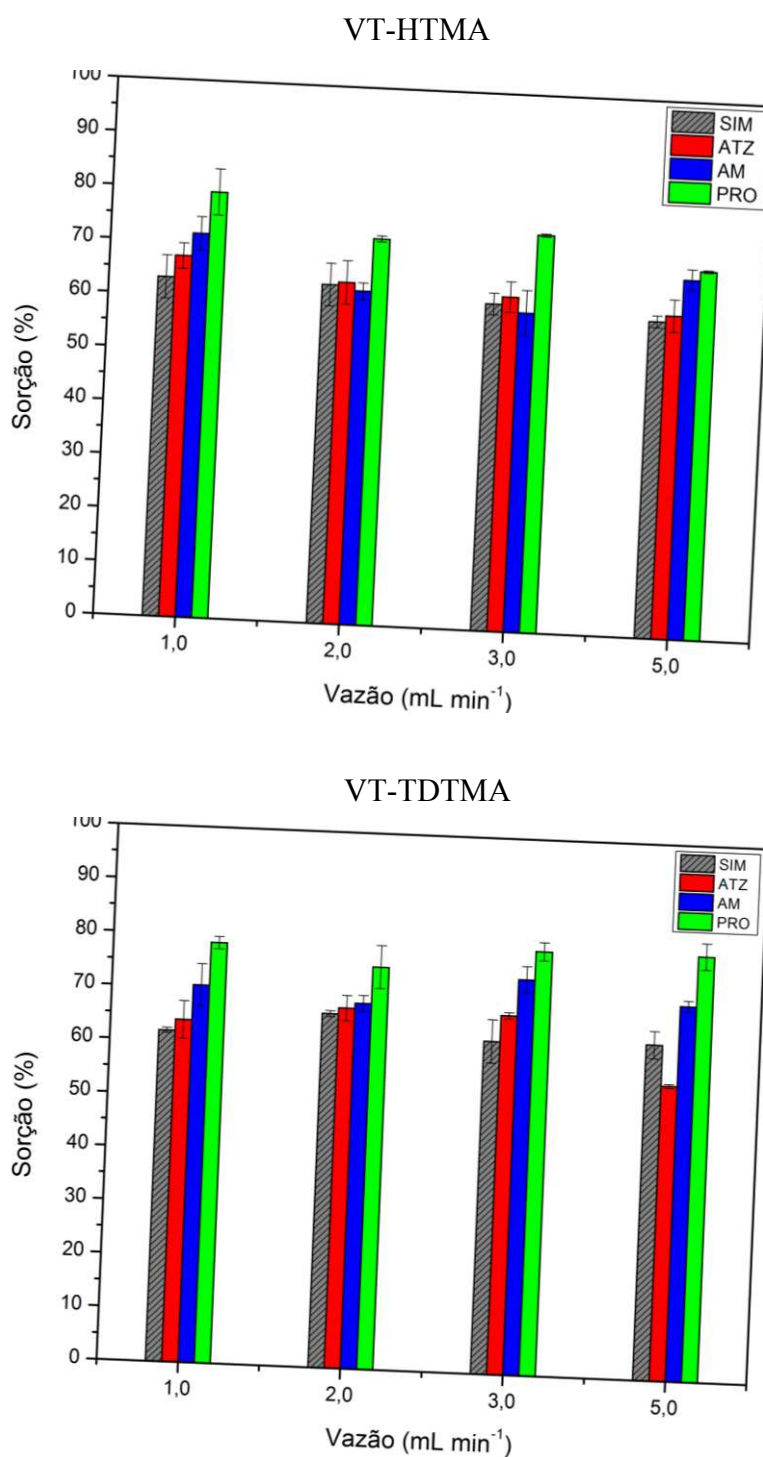
é 4,10, da ATZ é 1,60, da PRO é de 1,62 e da SIM é de 4,05. Isso significa que na faixa de trabalho estudada, a ATZ e a PRO encontram-se majoritariamente desprotonadas e a AM e SIM, encontram-se parcialmente desprotonadas em pH 4,0 (aproximadamente 50% das moléculas estão protonadas e 50% estão desprotonadas) e majoritariamente desprotonadas em pH 6,0, 8,0 e 10,0. Com base nos gráficos, considerando-se as barras de desvio pode-se inferir que não houve um valor de pH que promovesse uma maior sorção do que os demais, mesmo em pH 4,0 para os analitos AM e SIM, indicando que os fatores eletrostáticos, causados pela protonação ou desprotonação, não predominaram durante a sorção. Portanto, optou-se por continuar os experimentos no próprio valor de pH das soluções, ao redor de 5,5.

O estudo acerca da influência da força iônica no processo de sorção foi realizado previamente no grupo de pesquisa, chegando-se a conclusão que o ideal seria empregar menores forças iônicas. Esse resultado é coerente com o que é esperado, já que a maior concentração de íons em solução leva a um processo de competição entre esses íons e o SAA pelos sítios disponíveis na VT, podendo remover parcialmente estes últimos e, portanto, ocasionando numa diminuição na taxa de sorção. Essa situação foi facilmente perceptível, sendo que ao utilizar valores relativamente baixos de força iônica, houve a formação de espuma durante a agitação dos tubos, indicando a liberação dos SAA para o meio aquoso, o que dificultou a avaliação da influência da força iônica. Nesse sentido, optou-se por continuar o trabalho sem ajuste da força iônica do meio.

5.4 ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE SORÇÃO EM COLUNA

Confirmada a possibilidade de sorção das triazinas pelas fases estudadas, bem como definidas as condições de sorção como pH e força iônica, iniciou-se o desenvolvimento do processo de sorção para um sistema em fluxo, ou seja, utilizando-se efetivamente uma coluna, como mostrada na Figura 9, de forma a proporcionar o emprego de um cartucho de SPE na forma miniaturizada. Como o tempo de contato entre o analito e a fase sorvente é um parâmetro de suma importância para a sorção do composto de interesse, foi realizado um estudo de vazão a fim de determinar qual seria o valor ideal para obter a máxima eficiência sortiva. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 19.

FIGURA 18 - SORÇÃO DOS ANALITOS PELOS ARGILOMINERAIS MODIFICADOS EM DIFERENTES VAZÕES



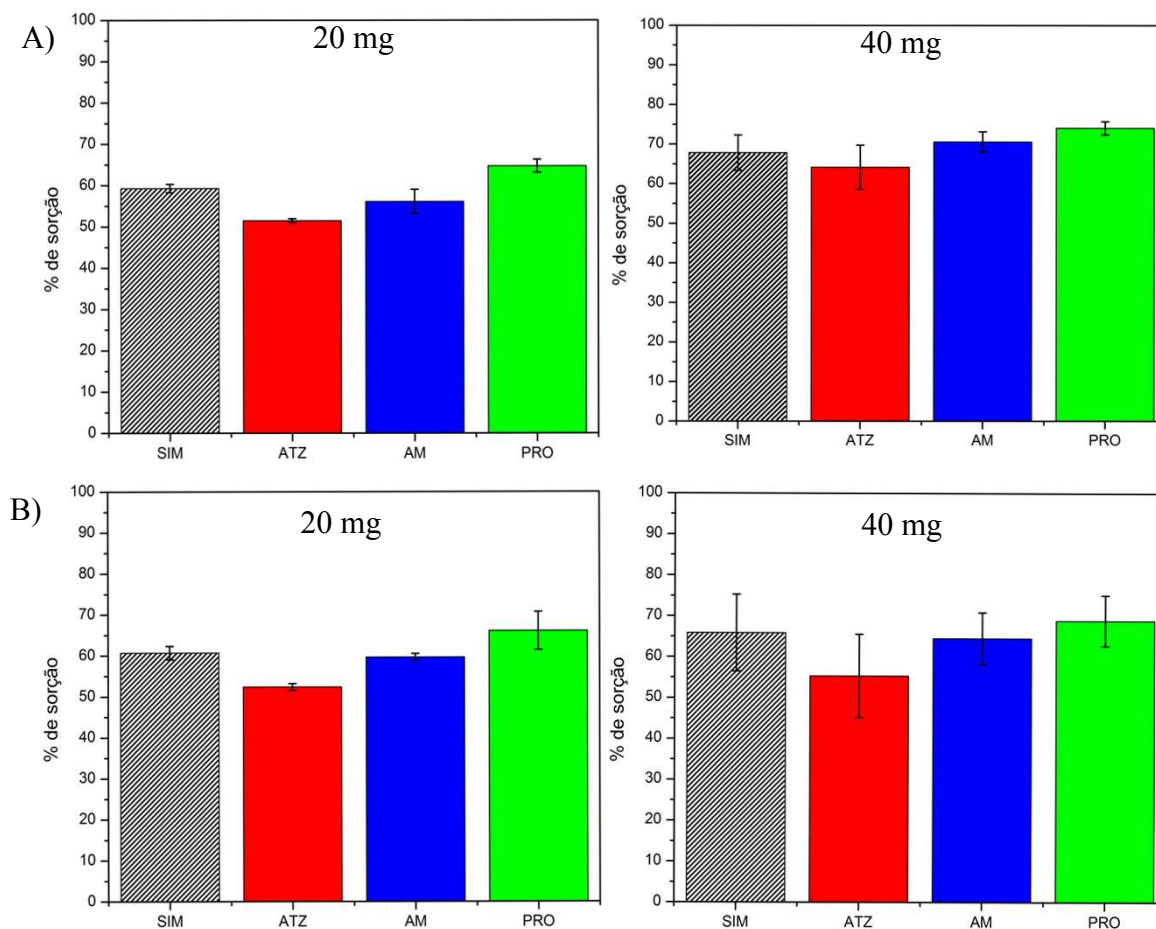
FONTE: O autor (2018)

CONDIÇÕES: 25,0 mL de solução em concentração de 100 µg L⁻¹ contendo a mistura dos padrões triazínicos percolada; pH 5,5; massa de fase sorvente: 20,0 mg; $N = 3$.

Para a VT-HTMA (Figura 19A), os melhores resultados foram observados na vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. Para a VT-TDTMA (Figura 19B) pode se observar para os quatro analitos estudados que os resultados de sorção foram muito similares para vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ e $3,0 \text{ mL min}^{-1}$, havendo um decréscimo na porcentagem de sorção apenas quando utilizada uma vazão de $5,0 \text{ mL min}^{-1}$, especialmente para a ATZ, assim optou-se por utilizar a maior vazão que não acarretasse em prejuízo na sorção, ou seja, $3,0 \text{ mL min}^{-1}$.

Em seguida foram avaliadas a massa de fase sorvente ideal, ou seja, que propiciasse maiores valores de sorção. Para isso foram conduzidos experimentos de sorção utilizando massas de 20,0 mg e 40,0 mg de cada uma das fases sorventes e os resultados são mostrados na Figura 20.

FIGURA 19 - PERCENTUAL DE SORÇÃO DOS ANALITOS EM DIFERENTES MASSAS DE FASES SORVENTES ONDE VT-HTMA (A) E VT-TDTMA (B)



FONTE: O autor (2019).

CONDIÇÕES: 25,0 mL de solução em concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ contendo a mistura dos padrões triazínicos percolada; pH 5,5; Vazão de: $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ para VT-TDTMA e $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ para VT-HTMA; Massa de fase sorvente: 20,0 mg e 40,0 mg; $N = 3$.

Avaliando-se o percentual de remoção dos analitos em relação às massas de fase sorvente, pode-se perceber com base nos gráficos que não houve significativo incremento no processo de sorção com o aumento da massa de sorvente. Além disso, valores mais elevados de estimativa de desvio padrão foram observados. Assim visando o menor uso de VTM e uma melhor precisão, optou-se pela continuação do estudo utilizando uma massa de fase sorvente de 20,0 mg.

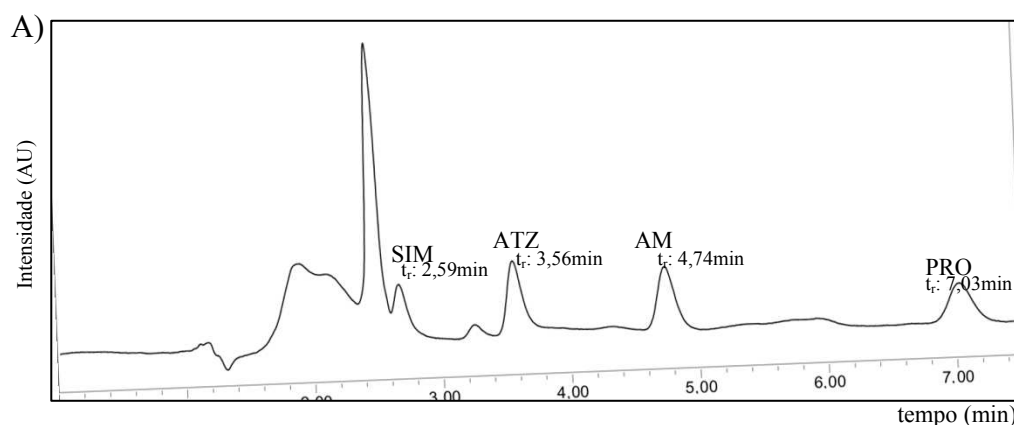
5.5 ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE DESSORÇÃO EM COLUNA

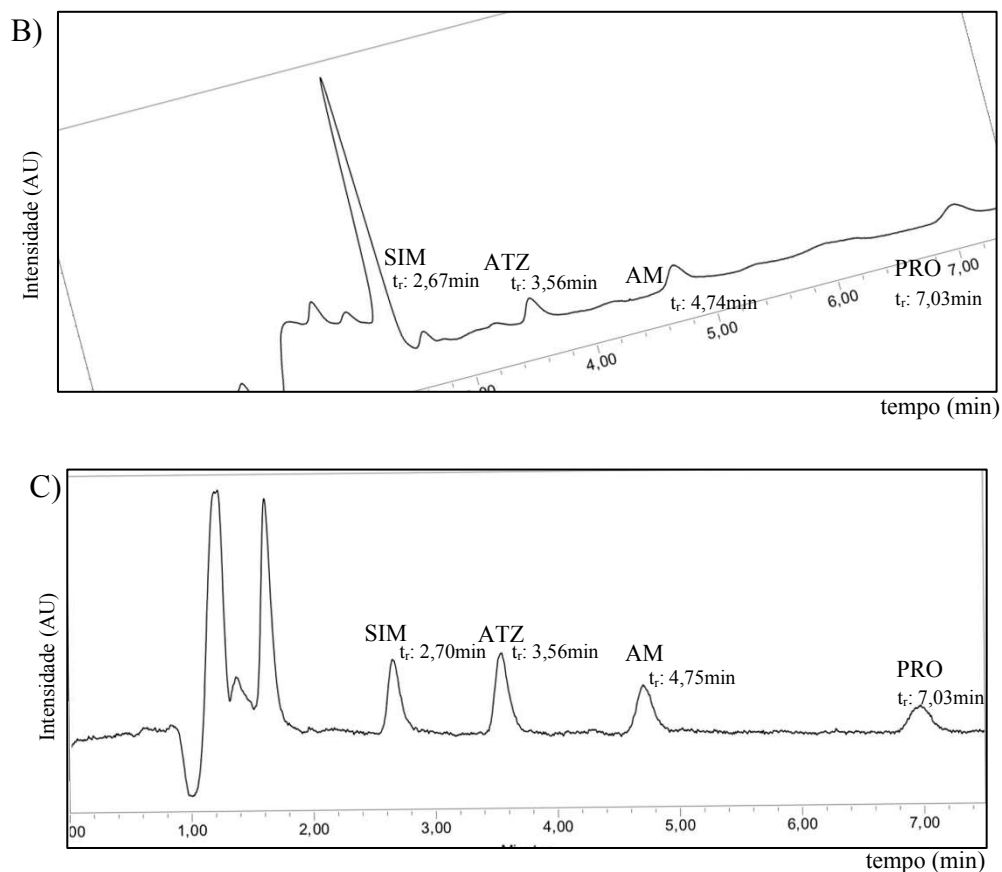
5.5.1 Escolha do solvente para dessorção

Foram realizados experimentos a fim de avaliar as condições ideais de dessorção dos analitos ligados à fase sorvente. Para isso primeiramente foi avaliada a dessorção frente a diferentes solventes, nesse caso os solventes escolhidos foram MeOH, ACN e ACE. Foram percolados 2,0 mL de solvente em vazão de 1,0 mL min⁻¹ pela coluna contendo a fase sorvente, após a realização do processo de sorção otimizado, o eluato foi recolhido em frasco adequado, filtrado em filtro de seringa descartável com membrana de PTFE (0,45 µm) e submetido à separação cromatográfica.

O melhor resultado foi obtido utilizando o solvente MeOH, já que os demais solventes apresentaram co-eluição no tempo de retenção da SIM, impossibilitando a utilização dos mesmos como solvente ideal. Adicionalmente os demais solventes proporcionaram menores áreas de pico, e, portanto, menores taxas de dessorção. Acredita-se que essa co-eluição deva-se a remoção dos SAA ou de parte desses sais presentes na fase sorvente pelo solvente, o que não ocorreu com a utilização do MeOH. Exemplos de cromatograma obtidos com cada um dos solventes são mostrados na Figura 21.

FIGURA 20 - CROMATOGRAMAS OBTIDOS REALIZANDO A DESSORÇÃO DOS ANALITOS UTILIZANDO (A) ACE, (B) ACN E (C) MEOH





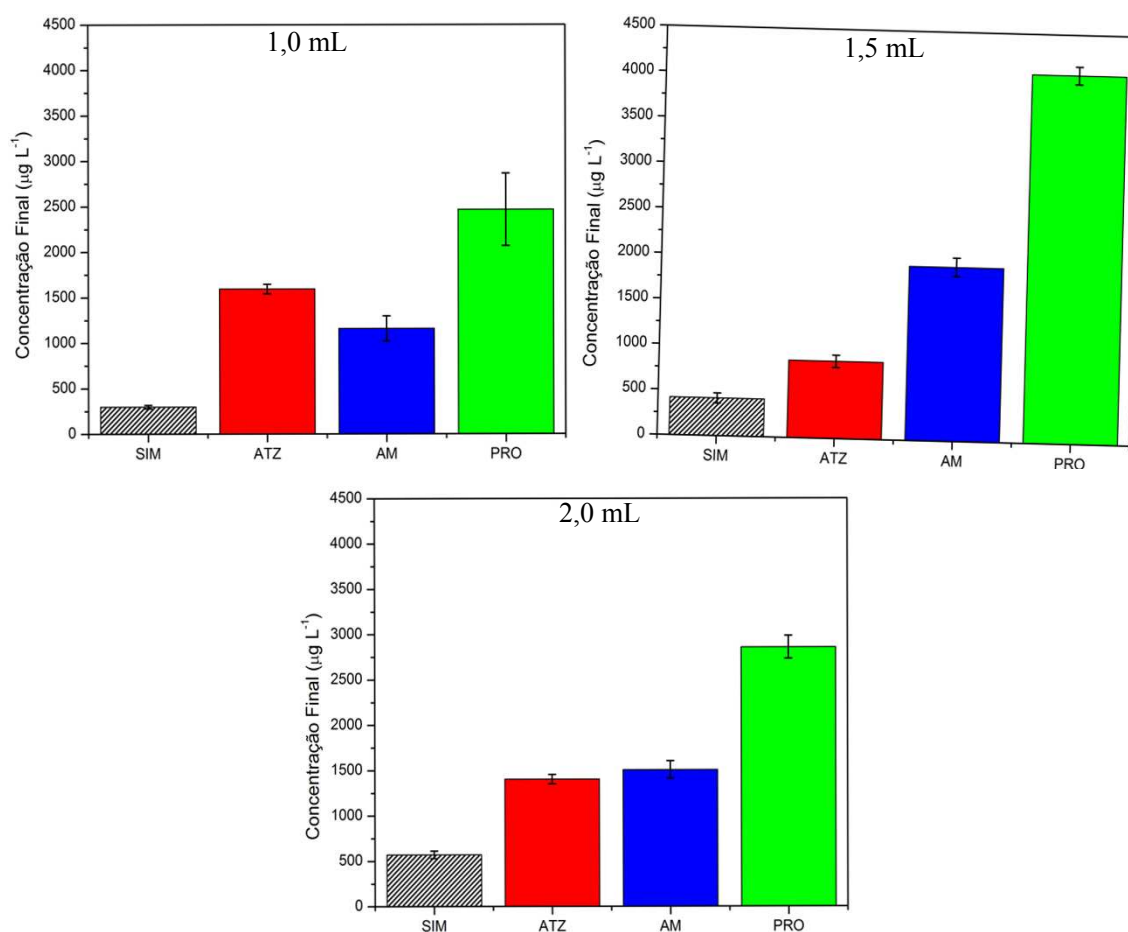
FONTE: O autor (2019).

CONDIÇÕES: 25,0 mL de solução em concentração de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ contendo a mistura dos padrões triazínicos percolada para sorção em vazão $1,0 \text{ mL min}^{-1}$; pH 5,5. Volume de 1,50 mL de MeOH percolado para dessorção. Massa de fase sorvente: 20,0 mg. Valores obtidos por LC-DAD em eluição isocrática com fase móvel: $\text{H}_2\text{O}:\text{ACN}$ (50:50 v v⁻¹) e vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ em coluna de fase reversa C18 de dimensões 4,6 x 100 mm e diâmetro de partícula de 5 μm ; Comprimento de onda: 220 nm; Volume de injeção: 10 μL .

5.5.2 Definição do volume ideal de solvente para dessorção

Após a definição do MeOH com solvente ideal, foi determinado qual volume de solvente proporcionaria maior taxa de dessorção. Os valores escolhidos foram 1,00 mL, 1,50 mL e 2,00 mL. Para isso foram percolados 25,0 mL de solução padrão contendo os quatro analitos, em concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Em seguida, foram percolados os volumes de solvente adequado, recolhidos e levados ao concentrador de amostras. Após secagem completa do solvente, a amostra foi reconstituída utilizando 500 μL de fase móvel e filtrado. Finalmente foram submetidos à separação cromatográfica para quantificação. Os resultados obtidos em termos de concentração final são mostrados na Figura 22.

FIGURA 21 - GRÁFICOS REFERENTES A CADA VOLUME DE SOLVENTE UTILIZADO PARA A DESSORÇÃO DOS ANALITOS DA FASE SORVENTE VT-HTMA EM TERMOS DE CONCENTRAÇÃO FINAL PARA DIFERENTES VOLUMES DE SOLVENTE EMPREGADOS NA DESSORÇÃO



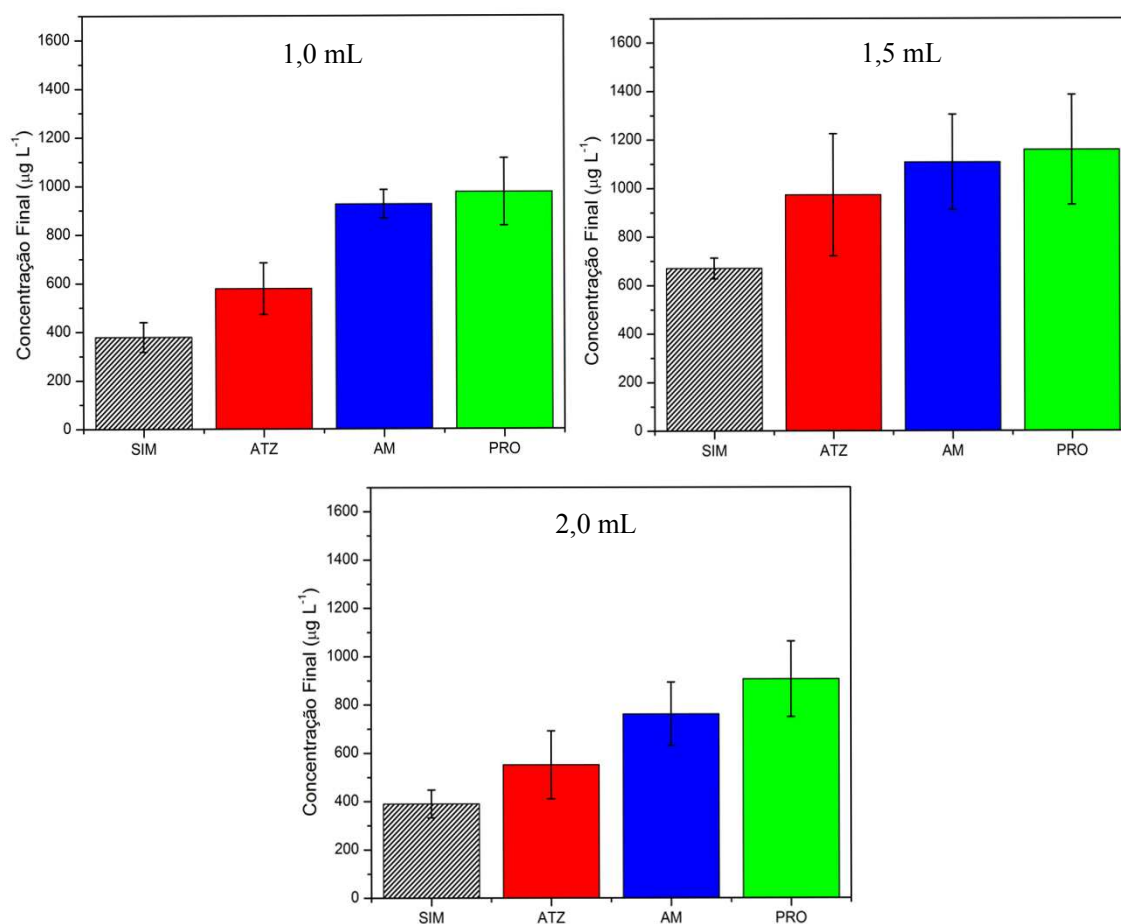
FONTE: O autor (2019).

CONDIÇÕES: 25,0 mL de solução em concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ contendo a mistura dos padrões triazínicos percolada para sorção; pH 5,5; Vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. Volume de 1,00 mL, 1,50 mL e 2,00 mL de MeOH percolado para dessorção. Massa de fase sorvente: 20,0 mg; $N = 3$.

De acordo com a Figura 22, pode-se perceber que o volume de solvente que propiciou maior remoção dos analitos foi de 1,5 mL, não apresentando significativo acréscimo nos valores de dessorção frente à utilização de 2,0 mL. A redução do volume de solvente utilizado de 1,5 mL para 1,0 mL ocasionou uma diminuição da remoção dos analitos, especialmente para a PRO. Portanto, considerou-se o volume de solvente correspondente a 1,5 mL, como volume ideal para dessorção. As mesmas características foram observadas para a fase sorvente VT-TDTMA, como pode ser visto no gráfico apresentado na Figura 23,

embora com maiores valores de estimativas de desvio-padrão. Assim para ambas as fases foi adotada a utilização de 1,5 mL de solvente para realizar a dessorção.

FIGURA 22 - GRÁFICOS REFERENTES A CADA VOLUME DE SOLVENTE UTILIZADO PARA A DESSORÇÃO DOS ANALITOS DA FASE SORVENTE VT-TDTMA EM TERMOS DE CONCENTRAÇÃO FINAL



FONTE: do autor (2019).

CONDIÇÕES: 25,0 mL de solução em concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ contendo a mistura dos padrões triazínicos percolada para sorção; pH 5,5; Vazão de $3,0 \text{ mL min}^{-1}$. Volume de 1,0 mL, 1,5 mL e 2,0 mL de MeOH percolado para dessorção. Massa de fase sorvente: 20,0 mg.

Assim definiu-se que seria utilizado pH 5,5 da solução, vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ para a sorção dos herbicidas triazínicos pela VT-HTMA e vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ para a VT-TDTMA. Além disso estabeleceu-se como ideal o uso de 1,5 mL de MeOH para dessorção para ambas as fases, em vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e massa de fase sorvente de 20,0 mg. Considerando as condições ótimas de sorção e dessorção estudadas, pode-se calcular as recuperações. Os resultados são mostrados na Tabela 6.

TABELA 6 - VALORES DE RECUPERAÇÃO CALCULADOS UTILIZANDO AS CONDIÇÕES IDEAIS DE SORÇÃO E DESSORÇÃO

Analito	Recuperações (%)	
	VT-HTMA	VT-TDTMA
SIM	14 ± 2	20 ± 1
ATZ	33 ± 3	30 ± 8
AM	68 ± 4	31 ± 6
PRO	102 ± 2	31 ± 12

CONDIÇÕES: (Sorção) 25,0 mL de solução em concentração de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ contendo a mistura dos padrões triazínicos percolada; pH 5,5. Vazão: 3,0 mL min⁻¹ para VT-TDTMA e 1,0 mL min⁻¹ para VT-HTMA; Massa de fase sorvente: 20,0 mg. (Dessorção) Volume de 1,50 mL de MeOH percolado para dessorção; pH 5,5; Vazão de 1,0 mL min⁻¹. Massa de fase sorvente: 20,0 mg; $N = 3$.

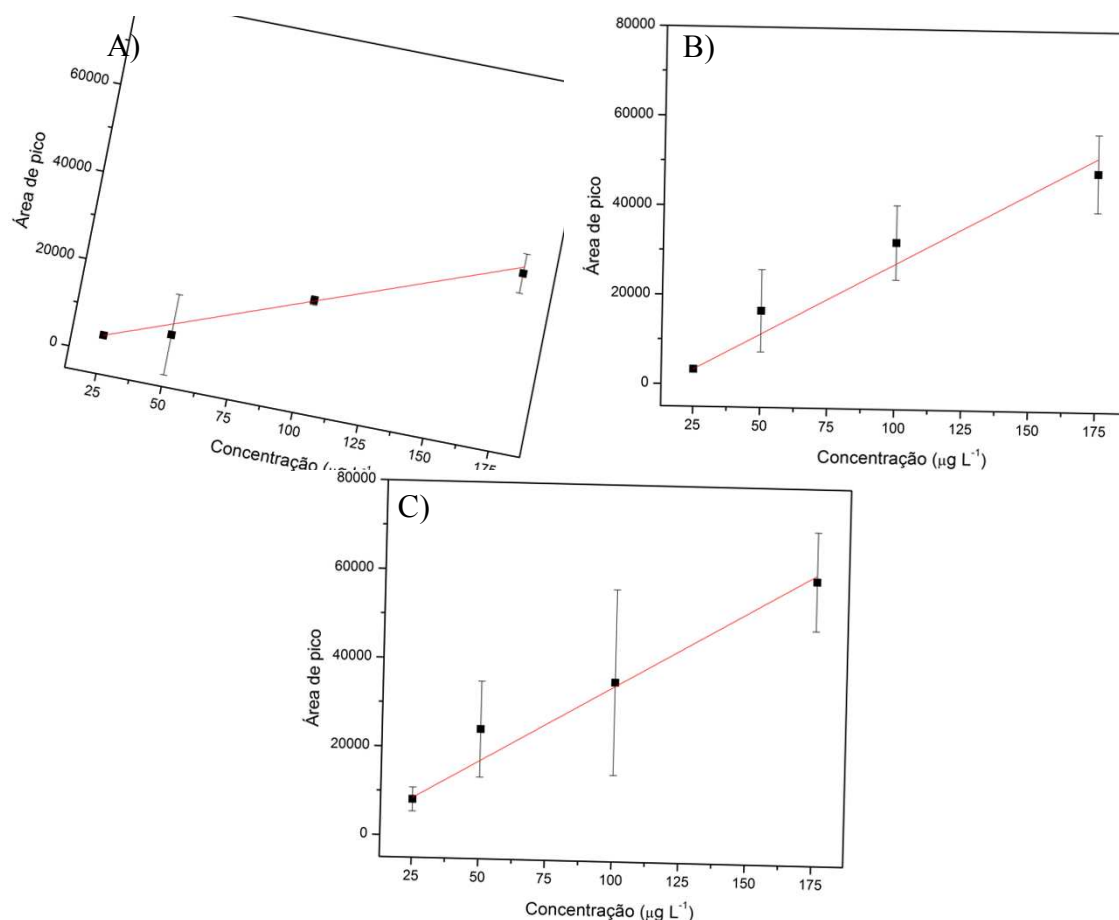
Os valores de recuperação obtidos foram todos consideráveis, especialmente para os analitos com maior caráter apolar (AM e PRO), os quais proporcionaram adequados valores de recuperação. De forma geral a VT-HTMA apresentou resultados superiores aos obtidos para a VT-TDTMA.

5.5.3 Avaliação dos parâmetros de mérito

Para avaliar os parâmetros de mérito foram elaboradas curvas analíticas, baseada nos processos de sorção e dessorção otimizados. Entretanto para o analito SIM, quando variando as concentrações utilizadas os resultados obtidos não foram reprodutíveis, não permitindo a construção da curva analítica. Acredita-se que devido aos menores valores de dessorção frente aos demais compostos, como pode ser visto nas Figuras 22 e 23, resultou em maiores valores estimativas de desvio padrão associados a quantificação.

Para a construção das curvas analíticas foram percolados 25,0 mL de solução padrão contendo os analitos em concentração de 250 $\mu\text{g L}^{-1}$, 175 $\mu\text{g L}^{-1}$, 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ nas condições ideais de sorção, em seguida foi realizada a dessorção. A amostra dessorvida foi concentrada em concentrador de amostra e reconstituída em 500 μL de fase móvel. Nas Figuras 24 e 25 são apresentadas as curvas analíticas correspondentes aos analitos ATZ, AM e PRO, para as fases sorventes VT-HTMA e VT-TDTMA

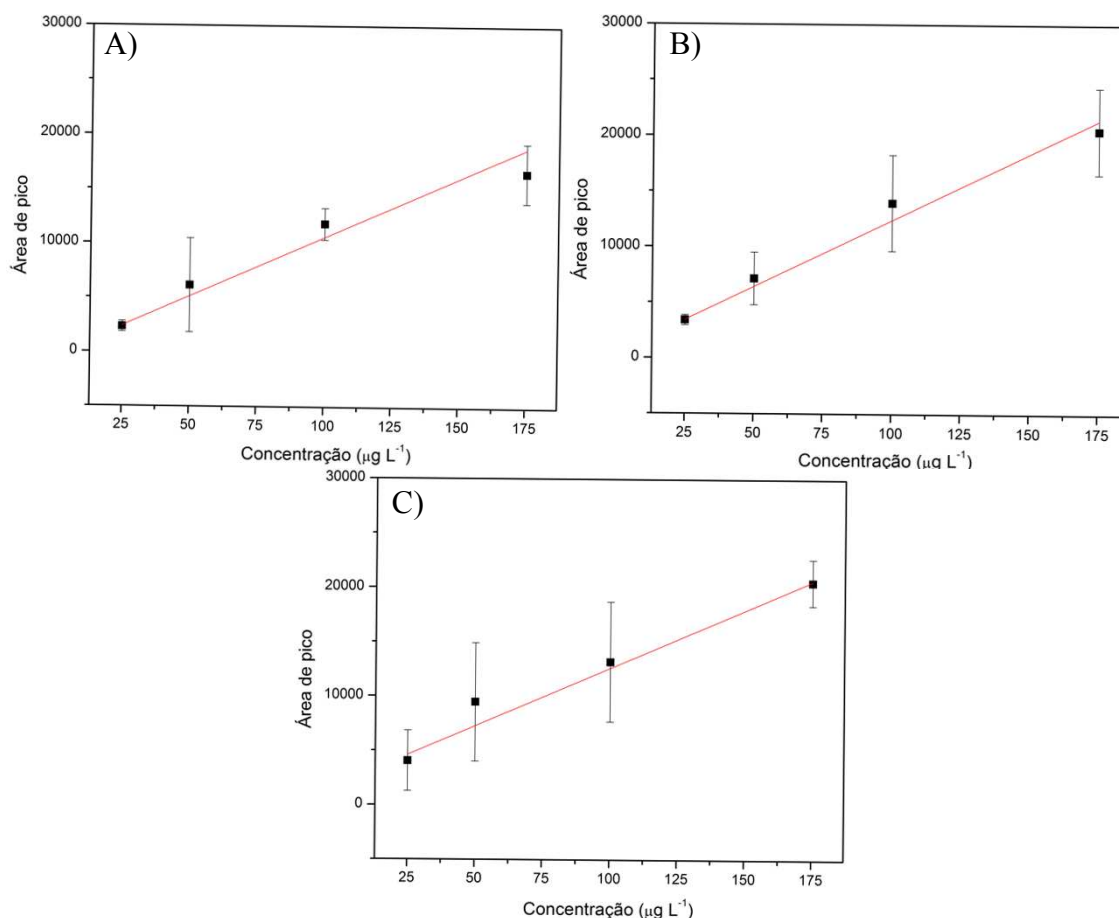
FIGURA 23 - CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS PARA O MÉTODO OTIMIZADO UTILIZANDO COMO FASE SORVENTE VT-HTMA PARA (A) ATZ, (B) AM E (C) PRO



FONTE: O autor (2019).

CONDIÇÕES: 25,0 mL de solução em concentração de $25 \mu\text{g L}^{-1}$, $50 \mu\text{g L}^{-1}$, $100 \mu\text{g L}^{-1}$ e $175 \mu\text{g L}^{-1}$ contendo a mistura dos padrões triazínicos percolada para sorção; pH 5,5; Vazão $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. Volume de 1,50 mL de MeOH percolado para dessorção. Massa de fase sorvente: 20,0 mg. Valores obtidos por LC-DAD em eluição isocrática com fase móvel: $\text{H}_2\text{O}:\text{ACN}$ (50:50 v v $^{-1}$) e vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ em coluna de fase reversa C18 de dimensões 4,6 x 100 mm e diâmetro de partícula de 5 μm ; Comprimento de onda: 220 nm; Volume de injeção: 10 μL ; $N = 3$.

FIGURA 24 - CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS PARA O MÉTODO OTIMIZADO UTILIZANDO COMO FASE SORVENTE VT-TDTMA PARA (A) ATZ, (B) AM E (C) PRO



FONTE: O autor (2019).

CONDIÇÕES: 25,0 mL de solução em concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ contendo a mistura dos padrões triazínicos percolada para sorção; pH 5,5; Vazão de $3,0 \text{ mL min}^{-1}$. Volume de 1,5 mL de MeOH percolado para dessorção. Massa de fase sorvente: 20,0 mg. Valores obtidos por LC-DAD em eluição isocrática com fase móvel: $\text{H}_2\text{O}:\text{ACN}$ (50:50 v v⁻¹) e vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ em coluna de fase reversa C18 de dimensões 4,6 x 100 mm e diâmetro de partícula de 5 μm ; Comprimento de onda: 220 nm; Volume de injeção: 10 μL ; $N = 3$.

Foram escolhidos quatro pontos para a confecção da curva analítica de forma que se mantivesse a linearidade. Por se tratar de um material natural é esperado grandes desvios, em todos os pontos da curva, por tanto o resultando coincide com o esperado. Para calcular os parâmetros de mérito como LOD e LOQ foi utilizado o método baseado em parâmetros da curva analítica como proposto por Ribani et. al. (2004), onde $\text{LOD} = 3.s/S$ e $\text{LOQ} = 10.s/S$, onde “s” corresponde à estimativa de desvio-padrão do coeficiente linear e S ao coeficiente angular de cada curva analítica. Os parâmetros calculados são mostrados na Tabela 7.

TABELA 7 - PARÂMETROS DE MÉRITO RELATIVOS ÀS CURVAS ANALÍTICAS DO MÉTODO OTIMIZADO (CONCENTRAÇÃO EM $\mu\text{g L}^{-1}$)

	Analito	Equação da curva analítica	R ²	RSD (%)	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
VT-HTMA	ATZ	$A_p = 223c - 1786$	0,9986	16,2	21,3	71,1
	AM	$A_p = 322c - 4688$	0,9706	7,51	1,0	3,5
	PRO	$A_p = 346c - 142$	0,9689	9,86	4,0	13,5
VT-TDTMA	ATZ	$A_p = 109c - 333$	0,9643	4,36	29,5	98,4
	AM	$A_p = 119c + 430$	0,9841	6,55	2,9	9,7
	PRO	$A_p = 106c + 1934$	0,9858	27,6	11,8	39,5

Fonte: O autor (2019).

As curvas analíticas apresentaram valores de R² entre 0,9643 e 0,9986. Geralmente os valores de R² considerados adequados de acordo com a literatura são acima de 0,99, entretanto para a construção dessa curva deve-se considerar que no estudo foi utilizado material natural, além do procedimento ser relativamente complexo com diversas etapas para a realização de sorção e dessorção, e assim os valores obtidos podem ser considerados aceitáveis (GILART *et al.*, 2013; GHANI *et al.*, 2016; HUANG *et al.*, 2018).

Os fatores de enriquecimento para os analitos após a extração também foram determinados. Considerando que o volume inicial de amostra foi de 25,0 mL e após o processo de concentração o volume final foi de 500 μL , o fator de enriquecimento teórico seria de 50 vezes. No entanto, devido ao processo de sorção dos analitos não ser exaustivo, ou seja, não haver a sorção de 100% dos analitos da solução bem como as recuperações na etapa de dessorção não serem completas, os fatores de enriquecimento real divergem do calculado. Os fatores de enriquecimento obtidos para a menor e maior concentração, para todos os analitos avaliados são mostrados na Tabela 8.

TABELA 8 – FATORES DE ENRIQUECIMENTO

		Fator de enriquecimento	
		25 µg L ⁻¹	175 µg L ⁻¹
VT - HTMA	ATZ	3,9	7,7
	AM	6,1	18,7
	PRO	12,1	39,8
VT - TDTMA	ATZ	2,4	9,73
	AM	6,1	11,0
	PRO	6,0	11,6

FONTE: O autor (2019).

Para a fase sorvente VT-HTMA os fatores de enriquecimento ficaram entre 3,9 e 39,8. E para a fase sorvente VT-TDTMA os fatores de enriquecimento ficaram entre 2,4 e 11,6. Nesse aspecto a VT-HTMA apresentou um melhor desempenho que a VT-TDTMA frente ao propósito final do trabalho, ou seja, em promover a concentração dos analitos. Destaca-se que pela pequena quantidade de fase sorvente utilizada em ambos os casos, os resultados foram satisfatórios especialmente para a PRO. Esse analito apresentou a interação mais significativa com as VT modificadas, isso foi devido ao seu caráter mais apolar quando comparado aos demais compostos, permitindo uma interação mais significativa com a cauda apolar presente nos SAA e, portanto, nas fases modificadas, resultando em maiores percentuais de sorção. Apesar dos resultados relativamente baixos de fator de enriquecimento, os mesmos foram satisfatórios, visto que o máximo valor possível seria de 50 vezes.

Como a maioria das aplicações envolvendo organoargilominerais visa apenas a remoção dos poluentes de matrizes aquosas, são escassos na literatura a apresentação dos valores para LOQ e LOD, considerando o processo de concentração dos analitos. Utilizando como analitos os herbicidas SIM e ATZ, foram encontrados valores de LOQ e LOD de 6,7 µg L⁻¹ e 2,0 µg L⁻¹ respectivamente, utilizando a técnica de LC–MS, entretanto não envolveu etapas de preparo de amostra ou concentração de amostras (KOROSA *et al.*, 2016). Encontra-se na literatura LOQ para AM, SIM e ATZ, com separação e quantificação por GC–MS de 0,1 µg L⁻¹, porem novamente não envolveu a utilização de técnicas de concentração (MACHADO *et al.*, 2016).

Na Tabela 9 são comparados os resultados obtidos nesse estudo com alguns disponíveis na literatura utilizando materiais alternativos, nos quais foi empregada a técnica

de SPE para a concentração das amostras e foram utilizados os analitos estudados no presente trabalho.

TABELA 9 – COMPARATIVO DOS RESULTADOS OBTIDOS COM A LITERATURA

Fase sorvente	Analito	Técnica	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD (%)	Rec. (%)	Referência
Vermiculita	ATZ, AM, PRO	LC– DAD	1,04 – 29,51	3,48 – 98,37	4,36– 27,62	14,0 – 102,1	Do autor
Montmorilonita	ATZ	LC– DAD	1,9	6,2	N.I*	95	Zarpon <i>et al.</i> , (2006)
Montmorilonita	ATZ, AM	LC– DAD	7,0	N.I*	2,5- 8,0	27,0 – 94,0	Rezende <i>et al.</i> , (2013)
Nanotubos de carbono	ATZ	GC–MS	0,025	N.I*	6,9	87 - 110	Katsumata <i>et al.</i> , (2010)

*N. I: Não informado.

FONTE: O autor (2019).

Comparando com o trabalho de outros autores utilizando técnicas de SPE para realização da concentração de analitos que foram utilizados nesse trabalho, é possível constatar que os resultados são comparáveis especialmente nos que utilizam a técnica de LC–DAD. Já que no trabalho de Katsumata *et al.*, (2010) os valores de LOD e RSD são bem menores, entretanto a técnica utilizada apresenta melhor detectabilidade. De modo geral, no presente trabalho foram apresentados, valores de recuperação satisfatórios para alguns analitos, quando comparado à literatura, fazendo uso de materiais alternativos.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

Após realizar as etapas de caracterização, pelas diversas técnicas empregadas, foi possível comprovar a modificação da VT *in natura* pelos sais de HTMA e TDTMA, entretanto o mesmo não ocorreu para o sal TBA, devido provavelmente ao seu volume molecular elevado. A inserção dos sais de alquilamônio na camada interlamelar é importante, e tem a função de conferir lipofilicidade à fase mineral, originalmente polar, e em consequência proporcionar a sorção de compostos orgânicos, nesse caso os herbicidas triazínicos.

Os herbicidas triazínicos avaliados (AM, ATZ, PRO e SIM) foram sorvidos de forma mais significativa pelas fases sintetizadas, comprovando a hipótese esperada, ou seja, os compostos mais lipofílicos apresentaram maiores percentuais de sorção. As condições ótimas de sorção também foram avaliadas, tanto para a sorção em coluna quanto em batelada, e com base nos resultados obtidos pode-se inferir que o material apresentou um desempenho satisfatório para os analitos avaliados.

Após essa etapa, foram avaliadas as condições ótimas de dessorção dos analitos das fases sorventes modificadas bem como os fatores de enriquecimento do método e sua efetiva aplicação como uma técnica de concentração dos herbicidas triazínicos por SPE. Também avaliada a miniaturização do sistema em forma de pequenas colunas, o que se mostrou ser uma adequada estratégia de SPE. O comportamento apresentado pela SIM frente aos processos dessortivos, não ocorreu de maneira satisfatória, devido a não reprodutibilidade da recuperação, sendo, portanto, eliminado dessa etapa. Os demais compostos apresentaram percentuais de dessorção satisfatórios bem como de linearidade, LOQ e LOD para as curvas analíticas obtidas.

De acordo com os resultados obtidos, pode-se inferir que a VT modificada organicamente com os sais de alquilamônio demonstrou características que permitiriam sua aplicação como uma fase sorvente para extração em fase sólida, direcionada para as triazinas, em especial com características mais apolares. Apesar disso, em futuros estudos seria necessária a aplicação das fases sorventes empregando amostras de águas naturais.

Destaca-se que os melhores resultados foram obtidos para o composto PRO, seguido da AM e posteriormente da ATZ, sendo que a PRO que se trata do composto mais apolar estudado, assim para a aplicação deste método com outros analitos, acredita-se que melhores resultados seriam obtidos para compostos com maior caráter apolar. Comparando as duas fases sorventes estudadas, ambas apresentaram o mesmo comportamento frente aos analitos,

bem como resultados em termos de sorção e de dessorção semelhantes. Entretanto a VT-HTMA, ao final apresentou melhor fator de enriquecimento especialmente para a PRO, o que permitiria recomendar a utilização de VT-HTMA para futuras aplicações.

REFERÊNCIAS

- ABATE, G.; MASINI, J.C. Adsorption of Atrazine, Hydroxyatrazine, Deethylatrazine, and Deisopropylatrazine onto Fe (III) Polyhydroxy Cations Intercalated Vermiculite and Montmorillonite. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 1612–1619, 2005a.
- ABATE, G.; MASINI, J.C. Sorption of Atrazine, Propazine, Deethylatrazine, Deisopropylatrazine and Hydroxyatrazine onto Organovermiculite. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 5, p. 936-943, 2005b.
- AGEITEC Agência Embrapa de Informação Tecnológica. **Agrotóxicos no Brasil**. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agricultura_e_meio_ambiente/arvore/CONTAG01_40_210200792814.html>. Acesso em: 04/2019.
- ANDRADE-EIROA, A. et al. Solid-phase extraction of organic compounds: a critical review (part I). **Trends in Analytical Chemistry**, 80, p. 641-654, 2016.
- ANVISA. **Consulta Pública nº 50**. Disponível em: <www4.anvisa.gov.br/base/visado/CP/CP%5B4882-20%5D.PDF>. Acesso em 10/2017.
- AMORIM, F. A. C.; FERREIRA, S. L. C. Determination of cadmium and lead in table salt by sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 65, p. 960–964, 2005.
- BAIRD C. **Química Ambiental**. 2.ed. Porto Alegre, Bookman, p. 622, 2002.
- BARBER, L.B., KEEFE, S.H., LEBLANC, D.R., BRADLEY, P.M., CHAPELLE, F.H., MEYER, M.T., LOFTIN, K.A., KOLPIN, D.W., RUBIO, F. Fate of sulfamethoxazole, 4- nonylphenol, and 17beta-estradiol in groundwater contaminated by waste-water treatment plant effluent. **Environmental Science Technology**, v. 43, p. 4843, 2009.
- BENOTTI, M.; TRENHOLM, R.; VANDERFORD, B.; HOLADY, J.; STANFORD, B.; SNYDER, S. Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S. Drinking water. **Environmental Science Technology**, v. 43, p. 597, 2009.
- BERTHONNEAU, J.; HOOVER, C.G.; GRAUBY, O.; BARONNET, A.; PELLENQ, R.J.M.; ULM, F.J. Crystal-chemistry control of the mechanical properties of 2:1 clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 387–398, 2017.

- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos. Secretária de Defesa Agropecuária – Brasília: MAPA, p. 240, 2017.
- BOHONE, J. B. **Avaliação de estratégias baseadas na técnica de extração sortiva em barra de agitação em meio aquoso visando a sorção de triazinas.** Tese de Doutorado. 2017.
- BOJKO, B.; CUDJOE, E.; GÓMEZ-RÍOS, G.A.; GORYNSKI, K.; JIANG, R.; REYES-GARCÉS, N.; RISTICÉVIC, S.; SILVA, E.A.S.; TOGUNDE, O.; VUCKOVIC, D.; PAWLISZYN, J. SPME – Quo vadis? **Analytica Chimica Acta**, v. 750, p. 132–151, 2012.
- BOLONG, N.; ISMAIL, A.F.; SALIM M.R.; MATSUURA, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, v. 239, p. 229–246, 2009.
- BOUFATIT, M.; AIT-AMAR, H.; WHINNIE, W.R.Mc.; Development of an algerian material montmorillonite clay — Intercalation with selective long chain alkylammonium cations (Octadecyltrimethylammonium, Cetylpyridium and Tetrabutylammonium) and with tellurium complexes. **Desalination**, v. 223, p. 366–374, 2008.
- BRIGATTI, M.F.; GALAN, E.; THENG, B.K.G. **Structures and mineralogy of clay minerals.** Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science, Vol. 1, chapter 2.
- CASSADA, A.D.; SPALDING, R.F. Determination of atrazine, deethylatrazine and deisopropylatrazine in water and sediment by isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 287, p. 7-15, 1994.
- CHENG, J.R.; WANG, K.; YU, J.; YU, Z.X.; YU, X.B.; ZHANG, Z.Z. Distribution and fate modeling of 4-nonylphenol, 4-t-octylphenol, and bisphenol A in the Yong River of China. **Chemosphere**, v. 195, p. 594-605, 2018.
- MINISTÉRIO DA SAUDE. Portaria N° 2.914. Disponível em: <http://site.sabesp.com.br/>. Acesso em: jan/2019.
- DASTAFKAN, K.; KHAJEH, M.; GHAFARI-MOGHADDAM, M.; BOHLOOLI, M. Silver nanoparticles for separation and preconcentration processes. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 64, p. 118–126, 2015.

- DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 214, p. 442–448, 2011.
- DENG, J.; SHAO, Y.; GAO, N.; DENG, Y.; TAN, C.; ZHOU, S.; HU, X. Multiwalled carbon nanotubes as adsorbents for removal of herbicide diuron from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 193–194, p. 339–347, 2012.
- DIMPE, K.M.; MPUPA, A.; NOMNGONGO, P.N. Microwave assisted solid phase extraction for separation preconcentration sulfamethoxazole in wastewater using tyre based activated carbon as solid phase material prior to spectrophotometric determination. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 188, p. 341–348, 2018.
- DIMPE, K.M.; NOMNGONGO, P.N. Current sample preparation methodologies for analysis of emerging pollutants in different environmental matrices. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 82, p. 199–207, 2016.
- DING, F.; GAO, M.; WANG, J.; SHEN, T.; ZANG, W. Tuning wettability by controlling on the layer charge and structure of organo-vermiculites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 27, p. 304–312, 2018.
- DUARTE, E.H.; CASARIN, J.; SARTORI, E.R.; TARLEY, C.R.T. Highly improved simultaneous herbicides determination in water samples by differential pulse voltammetry using boron-doped diamond electrode and solid phase extraction on cross-linked poly(vinylimidazole). **Sensors and Actuators B**, v. 255, p. 166–175, 2018.
- EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. Paulo César Teixeira ... [et al.], editores técnicos. – 3. ed. rev. e ampl. – Brasília, DF: Embrapa, 2017.
- EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. e ampl. Rio de Janeiro, p. 212, 1997.
- FERRARO, J. R.; KRISHNAN, K. **Practical Fourier Transform infrared spectroscopy: industrial and laboratory chemical analysis**. San Diego: Academic Press, 1990.
- FROIS, S.R.; GRASSI, M. T.; CAMPOS, M. S.; ABATE, G. Determination of Cr (VI) in water samples by ICP-OES after separation of Cr(III) by montmorillonite. **Analytical Methods**, v. 4, p. 4389–4394, 2012.
- GALÁN, E. **Genesis of clay minerals**. Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science, Vol. 1. Capítulo 14. 2006 Published by Elsevier Ltd.
- GARCÍA, S.O.; GARCÍA-ENCINA, P.A.; IRUSTA-MATA, R. The potential ecotoxicological impact of pharmaceutical and personal care products on humans and

- freshwater, based on USEtox™ characterization factors. A Spanish case study of toxicity impact scores. **Science of the Total Environment**, v. 609, p. 429–445, 2017.
- GEISSEN, V.; MOL, H.; KLUMPP, E.; UMLAUF, G.; NADAL, M.; PLOEG, M.; ZEE, S.E.A.T.M.; RITSEMA, C.J. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 3, p. 57–65, 2015.
- GHANI, M.; SARAJI, M.; MAYA, F.; CERDÀ, V. Automated multisyringe stir bar sorptive extraction using robust montmorillonite/ epoxy-coated stir bars. **Journal of Chromatography A**, v. 1445, p. 10-18, 2016.
- GHISELLI, G.; JARDIM, W.F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v. 30, p. 695-706, 2007.
- GILART, N.; MIRALLES, N.; MARCÉ, R. M.; BORRULL, F.; FONTANALS, N. Novel coatings for stir bar sorptive extraction to determine pharmaceuticals and personal care products in environmental Waters by liquid chromatography and tandem mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 774, p. 51-60, 2013.
- GRABKA, D.; RAZYNSKA-ZAK, M.; CZECH, K.; STOMKIEWICZ, P.M.; JOZWIAK, M.A. Modified halloysite as an adsorbent for prometryn from aqueous solutions. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 321–329, 2015.
- GUÉGAN, R. Organoclay applications and limits in the environment. **Comptes Rendus Chimie**, v. 22, p. 132-141, 2019.
- HASHEMI, B.; ZOHRABI, P.; SHAMSIPUR, M. Recent developments and applications of different sorbents for SPE and SPME from biological samples. **Talanta**, v. 187, p. 337–347, 2019.
- HERCEGOVÁ, A.; DOMOTOROVÁ, M.; MATISOVÁ, J.E. Sample preparation methods in the analysis of pesticide residues in baby food with subsequent chromatographic determination. **Journal of Chromatography A**, v. 1153, p. 54 – 73, 2007.
- HUANG, Y-W.; LEE, H.K.; SHIH, H-K.; JEN, J-F. A sublimate sorbent for stir-bar sorptive extraction of aqueous endocrine disruptor pesticides for gas chromatography-electron capture detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1564, p. 51-58, 2018.
- IBAMA. Relatórios de **comercialização de agrotóxicos**. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#>>. Acesso em: 10/2017.
- IBGE. **Indicadores de desenvolvimento sustentável**. Disponível em: <<https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv94254.pdf>>. Acesso em: 10/2017.

IMPÉRIO DAS ESSÊNCIAS. **Vermiculita**. Disponível em: <<https://www.imperiodasessencias.com.br/vermiculita-p-sache-200gr-p2955>>. Acesso em 05/2019.

IUPAC. **General aspects of trace analytical methods - IV. Recommendations for nomenclature, standard procedures and reporting of experimental data for surface analysis techniques**, v. 51, n. 11, p. 2243-2250, 1979.

IŞÇI, S. Intercalation of vermiculite in presence of surfactants. **Applied Clay Science**, v. 146, p. 7-13, 2017.

JARDIM, I.C.S.F. Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. **Scientia Chromatographica**, v.2, n. 1, p. 13-25, 2010.

KATSUMATA, H.; KOJIMA, H.; KANECO, S.; SUZUKI, T.; OHTA, K. Preconcentration of atrazine and simazine with multiwalled carbon nanotubes as solid-phase extraction disk. **Microchemical Journal**, v. 96, p 348–351, 2012.

KOROŠA, A.; AUERSPERGER. P; MALI, A. Determination of micro-organic contaminants in groundwater (Maribor, Slovenia). **Science of the Total Environment**, v. 571, p. 1419–1431, 2016.

LATORRE, A.; LACORTE, S.; BARCELÓ, D. Presence of nonylphenol, octylphenol and bisphenol a in two aquifers close to agricultural, industrial and urban areas. **Chromatographia**, v. 57, p. 111-116, 2003.

LELARIO, F.; GARDI, I.; MISHAEL, Y.; DOLEV, N.; UNDA BEYTIA, T.; NIR, S.; SCRANO, L.; BUFO, A.S. Pairing micropollutants and clay-composite sorbents for efficient water treatment: Filtration and modeling at a pilot scale. **Applied Clay Science**, v. 137, p. 225–232, 2017.

LE MOS, V. A.; OLIVEIRA, R. V.; SANTOS, W. N. L.; MENEZES, R. M.; SANTOS, L. B.; FERREIRA, S. L. C. Liquid phase microextraction associated with flow injection systems for the spectrometric determination of trace elements. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 110, p. 357-366, 2019.

LIAO, Y. **Practical Electron Microscopy and Database**. Globalsino.com/EM (2016). Capítulo X. Pág 4460.

LIU, S.; WU, P.; CHEN, M.; YU, L.; KANG, C.; ZHU, N.; DANG, Z. Amphoteric modified vermiculites as adsorbents for enhancing removal of organic pollutants: Bisphenol -A and tetrabromobisphenol-A. **Environmental Pollution**, v. 228, p. 277-286, 2017.

- LIN, Z.; ZHEN, Z.; LIANG, Y.; LI, J.; YANG, J.; ZHONG, L.; ZHAO, L.; LI, Y.; LUO, C.; REN, L.; ZHANG, D. Changes in atrazine speciation and the degradation pathway in red soil during the vermiremediation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 364, p. 710–719, 2019.
- MACHADO, C. S.; ALVES, R. I. S.; FREGONESI, B. M.; TONANI, K. A. A.; MATINIS, B. S.; SIERRA, J.; NADAL, M.; DOMINGO, J. L.; SEGURA-MUNOZ, S. Chemical contamination of water and sediments in the Pardo River, São Paulo, Brazil. **Procedia Engineering**, v. 162, p. 230 – 237, 2016.
- MADEJOVÁ, J.; SEKÉRAKOVÁ, L.; BIZOVSKÁ, V.; SLANÝ, M.; JANKOVIČ, L. Near-infrared spectroscopy as an effective tool for monitoring the conformation of alkylammonium surfactants in montmorillonite interlayers. **Vibrational Spectroscopy**, v. 84, p. 44-52, 2016.
- MAISANABA, S.; PICHARDO, S.; PUERTO, M.; GUTIÉRREZ-PRAENA, D.; CAMEÁN, A. M.; JOS, A. Toxicological evaluation of clay minerals and derived nanocomposites: A review **Environmental Research**, v. 138, p. 233–254, 2015.
- MINEROPAR. **Argila**. Disponível em: <
<http://www.mineropar.pr.gov.br/modules/conteudo/conteúdo.php?conteudo=29%3E%20Acesso>>. Acesso em: 10/2017.
- MOAWED, E.A.; ABULKIBASH, A.B; EL-SHAHAT, M.F. Synthesis of tannic acid azo polyurethane sorbent and its application for extraction and determination of atrazine and prometryn pesticides in foods and water samples. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 3, p. 61–66, 2015.
- MONTIEL-LEÓN, J. M.; DUY, S. V.; MUNOZ, G.; BOUCHARD, M. F.; AMYOT, M.; SAUVÉ, S. Quality survey and spatiotemporal variations of atrazine and desethylatrazine in drinking water in Quebec, Canada. **Science of the Total Environment**, v. 671, p. 578–585, 2019.
- NAIDU, R.; ESPANA, V.A.A.; LIU, Y.; JIT, J. Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. **Chemosphere**, v. 154, p. 350 – 357, 2016.
- NAKADA, N.; TANISHIMA, T.; SHINOHARA, H.; KIRI, K.; TAKADA, H. Pharmaceutical chemicals and endocrine disruptors in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. **Water Research**, v. 40, p. 3297-3303, 2006.
- NAVARRO, S.; VELA, N.; GIMENEZ, J.; NAVARRO, G. Persistence of four s-triazine herbicides in river, sea and groundwater samples exposed to sunlight and darkness

- under laboratory conditions. **Science of the Total Environment**, v. 329, p. 87–97, 2004.
- NORMAN. **Emerging Substances**. Norman-network. 2016. Disponível em <<http://www.norman-network.net/?q=node/19>>. Acesso em outubro de 2017.
- NOVÁKOVÁ, L.; VĚCLOVÁ, H. A review of current trends and advances in modern bio analytical methods: Chromatography and sample preparation. **Analytica Chimica Acta**, v. 656, p. 8–35, 2009.
- OGA, S. **Fundamentos de Toxicologia**, 3. ed. São Paulo, Editor Atheneu, 2008.
- PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; DÍAZ, F.R.V. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 8–24, 2008.
- PATÍÑO, Y. et al. Adsorption of emerging pollutants on functionalized multiwall carbon nanotubes. **Chemosphere**, v. 136, p. 174–180, 2015.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. Tradução da 4ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.
- PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, v. 72, p. 3-27, 2015.
- PROLA, L. D. T.; MACHADO, F. M.; BERGMANN, C. P.; SOUZA, F. E de; GALLY, C. R.; LIMA, E. C.; ADEBAVO, M. A.; DIAS, S. L. P.; CALVETE, T. Adsorption of direct blue 53 dye from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. **Journal of Environmental Management**, v. 130, p. 166-175, 2013.
- PROSSER, R. S. et al. Indirect effects of herbicides on biota in terrestrial edge-of-field habitats: A critical review of the literature. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 232, p. 59–72, 2016.
- PUBCHEM. **Propriedades físico-químicas da ametrina, atrazina, prometrina e simazina**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/>. Acesso em: outubro/2017.
- REZENDE, E. I. P.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; JARDIM, W. F.; VIDA, C.; ABATE, G. Sorption and preconcentration of the herbicides atrazine, simazine, and ametryne on montmorillonite. **Analytical Letters**, v. 46, p. 439–451, 2013.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

- RIZZO, L.; KRÄTKE, R.; LINDERS, J.; SCOTT, M.; VIGHI, M.; DE VOOGT, P. Proposed EU minimum quality requirements for water reuse in agricultural irrigation and aquifer recharge: SCHEER scientific advice Current Opinion. **Environmental Science Health**, v. 2, p. 7-11, 2018.
- RIZZO, L.; MALATO, S.; ANTAKYALI, D.; BERETSOU, V.G.; DOLIC, M. B.; GERNJAK, W.; HEATH, E.; IVANCEV-TUMBAS, I.; KARAOLIA, P.; RIBEIRO, A. R. L.; MASCOLO, G.; McARDELL, C. S.; SCHAAR, H.; SILVA, A. M. T.; FATTA-KASSINOS, D. Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 655, p. 986–1008, 2019.
- RODRIGUEZ-NARVAEZ, O.M.; PERALTA-HERNANDEZ, J.M.; GOONETILLEKE, A.; BANDALA, E.R. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361–380, 2017.
- SALGUEIRO-GONZÁLEZ, N.; MUNIATEGUI-LORENZO, S.; LÓPEZ-MAHÍA, P.; PRADA-RODRÍGUEZ, D. Trends in analytical methodologies for the determination of alkylphenols and bisphenol A in water samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 962, p. 1-14, 2017.
- SANNINO, F.; RUOCCO, S.; MAROCCO, A.; ESPOSITO, S.; PANSINI, M.; Simazine removal from waters by adsorption on porous silicas tailored by sol–gel technique. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 180, p. 178–186, 2013.
- SANTOS, C.P.F.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO, E. V. Caracterização e usos e argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica**, v. 48, p. 178 – 182, 2002.
- SHATTAR, S.F.A.; ZAKARIA, N.A.; FOO, K.Y.; Utilization of montmorillonite as a refining solution for the treatment of ametryn, a second generation of pesticide. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 3235–3242, 2017.
- SILVA, B.; TUUGUU, E.; COSTA, F.; ROCHA, V.; LAGO, A.; TAVARES, T. Permeable biosorbent barrier for wastewater remediation. **Environmental Processes**, v. 4, n. 1, p. 195-206, 2017.
- SILVA, C. M. M. de S.; FAY, E. F. **Agrotóxicos e ambiente. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente**; Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, p. 400, 2004.
- SILVA, R. T. da; RAZABONI, B. F. S.; ABATE, G. Estudo para a determinação de herbicidas da classe das triazinas por extração no ponto nuvem (CPE). **Scientia Chromatographica**, v. 6, n. 3, p. 175-185, 2014.

- SNIS. **Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2017**. Disponível em: <http://www.snis.gov.br/diagnostico-agua-e-esgotos/diagnostico-ae-2017>. Acesso em: fev/2019.
- SODRÉ, F.F.; LOCATELLI, M.A.F.; JARDIM, W.F. Occurrence of Emerging Contaminants in Brazilian Drinking Waters: A Sewage-To-Tap Issue. **Water Air Soil Pollution**, v. 206, p. 57–67, 2010.
- SPIETELUN, A.; MARCINKOWSKI, Ł.; DE LA GUARDIA, M.; NAMIEŚNIK, J. Green aspects, developments and perspectives of liquid phase microextraction techniques. **Talanta**, v. 119, p. 34–45, 2014.
- UGARTE, J. F. O.; SAMPAIO, J. A.; FRANCA, S. C. A. **Vermiculita**. Rochas e Minerais Industriais – CETEM/2008, 2^a Edição. Capítulo 38.
- UNDABEYTIA, T.; NIR, S.; SÁNCHEZ-VERDEJO, T.; VILLAVARDE, J.; MAQUEDA, C.; MORILLO, E. A clay-vesicle system for water purification from organic pollutants. **Water Research**, v. 42, p. 1211 – 1219, 2008.
- VAN STEMPOORT, D.; ROY, J.; GRABUSKI, J.; BROWN, S.; BICKERTON, G.; SVERKO, E. An artificial sweetener and pharmaceutical compounds as co-tracers of urban wastewater in groundwater. **Science of the Total Environment**, v. 461–462, p. 348-359, 2013.
- WANG, S.; SHE, Y.; HONG, S.; DU, X.; YAN, M.; WANG, Y.; QI, Y.; WANG, X.; JIANG, W.; WANG, J. Dual-template imprinted polymers for class-selective solid-phase extraction of seventeen triazine herbicides and metabolites in agro-products. **Journal of Hazardous Materials**, v. 367, p. 686–693, 2019.
- WANG, Z.M.; OOGA, H.; HIROTSU, T.; WANG, W.L.; WU, Q.Y.; HU, H.Y. Matrix-enhanced adsorption removal of trace BPA by controlling the interlayer hydrophobic environment of montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 104, p. 81-87, 2015.
- WANG, S.; WU, W.; LIU, F.; YIN, S.; BAO, Z.; LIU, H. Spatial distribution and migration of nonylphenol in groundwater following long-term wastewater irrigation. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 177–178, p. 85-92, 2015.
- WARHUST, M. A environmental assessment of alkylphenolethoxylates and alkylphenols. **Friends of the Earth**, p. 1-15, 1995.
- WINKELMANN, D. A.; KLAINE, S. J. Degradation and bound residue formation of four atrazine metabolites, deethylatrazine, deisopropylatrazine, dealkylatrazine and Hydroxyatrazine in a Western Tennessee soil. **Environmental Toxicology Chemistry**, p. 347 – 354, 1991.

- WOLF, L.; ZWIENER, C.; ZEMANN, M. Tracking artificial sweeteners and pharmaceuticals introduced into urban groundwater by leaking sewer networks. **Science of the Total Environment**, v. 430, p. 8-19, 2012.
- WU, N. et al. Organic intercalation of structure modified vermiculite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 457, p. 264–271, 2015.
- XIE, Q.; XIE, J.; WANG, Z.; WU, D.; ZHANG, Z.; KONG, H. Adsorption of organic pollutants by surfactant modified zeolite as controlled by surfactant chain length. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 179, p. 144–150, 2013.
- YAN, Y.; CHEN, X.; HU, S.; BAI, X. Applications of liquid-phase microextraction techniques in natural product analysis: A review. **Journal of Chromatography A**, v. 1368, p. 1–17, 2014.
- YILMAZ, N.; YAPAR, S. Adsorption properties of tetradecyl- and hexadecyl trimethylammonium bentonites. **Applied Clay Science**, v. 27, p. 223–228, 2004.
- YUE, L.; GE, C.; FENG, D.; YU, H.; DENG, H.; FU, B. Adsorption–desorption behavior of atrazine on agricultural soils in China. **Journal of Environmental Science**, v. 57, 180-189, 2017.
- ZARPON, L.; ABATE, G.; DOS SANTOS, L. B. O.; MASINI, J.C. Montmorillonite as an adsorbent for extraction and concentration of atrazine, propazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine and Hydroxyatrazine. **Analytica Chimica Acta**, v. 579, p. 81–87, 2006.
- ZHANG, J.; WANG, C.; NIU, Y.; LI, S.; LUO, R. Electrochemical sensor based on molecularly imprinted composite membrane of poly(o-aminothiophenol) with gold nanoparticles for sensitive determination of herbicide simazine in environmental samples. **Sensor and Actuators B**, v. 249, p. 747-755, 2017.
- ZULOAGA, O.; NAVARRO, P.; BIZKARGUENAGA, E.; IPARRAGUIRRE, A.; VALLEJO, A.; OLIVARES, M. Overview of extraction, clean-up and detection techniques for the determination of organic pollutants in sewage sludge: a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 736, p. 7–29, 2012.